



Universidad
Carlos III de Madrid

MASTER EN INGENIERÍA ELÉCTRICA, ELECTRÓNICA Y AUTOMÁTICA

Tesis de Master

*Modelado y simulación HIL
(hardware-in-the-loop) de un sistema
pila de combustible - batería*

Realizada por: Lucía Gauchía Babé

Dirigida por: Dr. Javier Sanz Feito

Julio 2008

Agradecimientos

Como este camino hacia la tesis es en compañía, me gustaría agradecer a las siguientes personas su presencia y apoyo.

Sobretudo, a mi director de tesis, Javier Sanz, por su entusiasta, comprometida y continua ayuda y guía, sin el cual estaría en algún punto ignoto en el ancho mundo de la investigación. Pero no solo lo científico es relevante, por ello, querría destacar su humanidad, humor y cercano trato en todas las circunstancias. Sin exagerar un ápice, es un privilegio trabajar contigo.

A mis padres, por su amoroso y comprensivo apoyo y fundamental presencia en todo lo que hago...y por aceptar a mi tesis como otro miembro de la familia.

A mi hermano Padua, por sus consejos, cariño y tremenda paciencia para escuchar todas mis venturas y desventuras. ¡No sé que haría sin ti!

A todos los compañeros del departamento, realmente es un placer trabajar aquí.

Especial mención a mis compañeras de despacho Diana y Mónica V., por todos los buenos momentos, risas, confidencias y mascotas compartidas, sin olvidar a Carlos A., Carlos G., Quino y Álvaro.

También quiero agradecer a Mónica Ch. todo su cariño y maravilloso trato.

Agradezco el ánimo y calidez de M. Ángeles, Jorge, Hortensia, Guillermo, Juan Carlos y Juanma durante los momentos peliagudos.

Resumen

La situación energética actual y futura está condicionada por las limitadas reservas de combustibles fósiles. Esta situación energética afecta especialmente al sector transportes, ya que es el mayor consumidor de energía. Este hecho, junto con la creciente preocupación por el medioambiente, impulsa la investigación y desarrollo de otras fuentes de energía.

En el sector transportes, el motor térmico propulsado por combustible puede ser sustituido por sistemas electroquímicos como la pila de combustible, las baterías, o ultracondensadores. El éxito en la implantación a gran escala de estos sistemas depende de la superación de problemas que se presentan actualmente con el almacenamiento y suministro del hidrógeno, el coste y la autonomía.

En esta Tesis de Master se aborda el modelado dinámico y simulación de la pila de combustible de baja temperatura PEM y la batería de plomo ácido VRLA. El modelado de ambos sistemas puede ser abordado desde diferentes puntos de vista, como el fluido térmico, electroquímico, eléctrico, etc. debido al carácter multidisciplinar de estas tecnologías. En este trabajo se realiza un modelado eléctrico basado en medidas experimentales. Los ensayos llevados a cabo son de interrupción de corriente y de espectroscopia de la impedancia.

Además del modelado y simulación de la pila de combustible y batería, se desarrolla una plataforma de ensayo de sistemas de energía. Esta plataforma de ensayo es de simulación HIL (hardware in the loop). Esta metodología de simulación es muy utilizada en el sector aerospacial y automovilístico para la prueba de unidades de control o simulación de fallos, además de reducir el coste, simplificar la instalación, y permitir mayor flexibilidad.

Es por ello, que se desarrolla una simulación HIL, en la que el sistema hardware es la batería y los sistemas simulados son la pila de combustible y la dinámica vehicular. Estos dos sistemas simulados interactúan a través de señales de potencia con la batería real ya que la simulación se realiza a través de otros equipos que simulan el comportamiento de pila de combustible y dinámica vehicular.

Abstract

The current and future energetic situation is conditioned by the limited fossil fuel reserves. This energetic situation affects specially the transportation sector, due to its higher energy consumption. This fact, as well as the increasing environmental concern impulses the research and development of alternative energy sources.

In the transportation sector, the internal combustion engine propelled by fossil fuel can be substituted by electrochemical systems, such as the fuel cell, batteries or ultracapacitors. The success for carrying out the implementation at large scale depends on the ability to solve current problems of hydrogen storage and supply, cost and range.

In this Master Thesis, the dynamic model and simulation of a low temperature fuel cell PEM and a lead acid battery VRLA is accomplished. The modelling of both systems can be tackled from different points of view, such as fluid thermal, electrochemical, electric, etc. due to the multi disciplinary nature of these technologies. In this thesis, an electric model based on experimental work is presented for both systems. The tests carried out are current interruption and electrochemical impedance spectroscopy tests.

Apart from the modelling and simulation of fuel cell and battery, a test bench for energy sources is developed. This test bench is a hardware in the loop (HIL) simulation. This methodology is extensively used in the aero spatial and automotive sectors to carry out test on electronic control units or fault simulations, reducing cost, simplifying the installation required and allowing a greater flexibility.

Therefore, a HIL simulation is performed, taking the battery as the hardware system and the fuel cell and vehicle dynamics as the simulated systems. This two simulated systems interact through power signals with the real battery as the simulation of these systems are done through other equipments which simulate the behaviour of the fuel cell and the vehicle dynamics.

Índice de contenidos

Capítulo 1: Introducción	- 1 -
1.1 Objetivos	- 1 -
1.2 Situación energética actual	- 2 -
1.2.1. Impacto medioambiental de los vehículos	- 3 -
1.3 Situación técnica y energética futura	- 4 -
1.3.1. Generación de hidrógeno	- 5 -
1.3.2. Almacenamiento de hidrógeno	- 6 -
1.3.3. Transporte del hidrógeno	- 6 -
1.3.4. Seguridad en el uso de hidrógeno	- 7 -
1.4 Iniciativas legislativas	- 7 -
Capítulo 2: Conceptos básicos	- 9 -
2.1 Introducción	- 9 -
2.2 Sistemas de propulsión	- 10 -
2.2.1. La pila de combustible	- 10 -
2.2.2. La batería	- 15 -
Capítulo 3: Estado del arte	- 21 -
3.1 Introducción	- 21 -
3.2 Modelado de la batería	- 22 -
3.3 Modelado de la pila de combustible	- 25 -
3.4 Plataforma de ensayo	- 27 -
Capítulo 4: Modelado de la batería	- 29 -
4.1 Introducción	- 29 -
4.2 Características de la batería a ensayo	- 30 -
4.3 Ecuaciones que gobiernan el funcionamiento de las baterías	- 30 -
4.3.1. Modelo eléctrico	- 30 -
4.3.2. Cálculo del estado de carga	- 34 -
4.4. Métodos de obtención de los parámetros R y C del modelo	- 36 -
4.4.1. Interrupción de corriente	- 36 -
4.4.2. Espectroscopia de la impedancia (“Electrical impedance spectroscopy”, EIS)	- 37 -
4.4.2.1. Procedimiento experimental	- 37 -
4.4.2.2. Resultados	- 39 -
4.5. Métodos de obtención de E_0	- 49 -
4.5.1. Experimentalmente en función del SoC	- 49 -

4.5.2. A partir de la concentración de ácido	- 52 -
4.6. Simulación del modelo	- 52 -
Capítulo 5: Modelado de la pila de combustible.....	- 61 -
5.1 Introducción	- 61 -
5.2 Características de la pila de combustible a ensayo	- 62 -
5.3 Ecuaciones que gobiernan el funcionamiento de la pila.....	- 62 -
5.3.1. Modelo eléctrico	- 62 -
5.3.2. Modelo termodinámico	- 66 -
5.3.3. Producción de agua	- 67 -
5.3.4. Utilización de reactivos	- 67 -
5.4. Métodos de obtención de los parámetros del modelo.....	- 68 -
5.4.1. Interrupción de corriente.....	- 68 -
5.4.1.1. <i>Procedimiento experimental</i>	- 70 -
5.4.1.2. <i>Resultados</i>	- 71 -
Capítulo 6: Plataforma de ensayo HIL para el sistema pila de combustible batería	- 75 -
6.1 Introducción	- 75 -
6.2. Hardware in the loop.....	- 76 -
6.3. Sistema HIL desarrollado	- 77 -
6.3.1. Simulador de la pila de combustible	- 78 -
6.3.2. Simulador de la dinámica vehicular y motor eléctrico	- 79 -
6.3.3. Montaje experimental	- 81 -
6.3.4. Resultados.....	- 81 -
Conclusiones	- 85 -
Desarrollos futuros	- 87 -
Bibliografía	- 89 -

Índice de figuras

Figura 1.1: Curva de Hubbert de producción de petróleo.....	- 2 -
Figura 1.2: Consumo energético por sectores en España (2005).....	- 3 -
Figura 1.3: Evolución de las emisiones debidas al transporte en España.....	- 4 -
Figura 2.1: Cadena de tracción	- 10 -
Figura 2.2: Estructura de una pila de combustible.....	- 11 -
Figura 2.3: Funcionamiento de la pila de combustible.....	- 13 -
Figura 2.4: Curva característica de la PEMFC	- 14 -
Figura 2.5: Curva característica de PEMFC	- 15 -
Figura 2.6: Estructura de una batería	- 16 -
Figura 2.7: Sección de una válvula	- 17 -
Figura 2.8: Funcionamiento de la batería durante la descarga	- 17 -
Figura 2.9: Curva característica	- 18 -
Figura 2.10: Tipos de carga de una batería	- 20 -
Figura 3.1: Circuito equivalente desarrollado por Salameh	- 23 -
Figura 3.2: Circuito equivalente desarrollado por Karden	- 23 -
Figura 3.3: Coup de fouet de la tensión	- 25 -
Figura 3.4: Circuito equivalente según Choi	- 25 -
Figura 3.5: Circuito equivalente según Yu-Yuvarajan	- 26 -
Figura 3.6: Circuito equivalente según Pathapati	- 26 -
Figura 4.1: Curva de Tafel	- 32 -
Figura 4.2: Circuito equivalente de la batería.....	- 33 -
Figura 4.3: Condensador de doble capa.....	- 34 -
Figura 4.4: Relación entre el SoC y OCV	- 35 -
Figura 4.5: Rendimiento de carga de la batería	- 36 -
Figura 4.6: Esquema conexión de equipos para a) descarga b) carga	- 39 -
Figura 4.7: Fotografía del ensayo de espectroscopia	- 39 -
Figura 4.8: Diagrama de Nyquist para carga al 40% del SoC	- 40 -
Figura 4.9: Frecuencias significativas	- 41 -
Figura 4.10: Evolución de la frecuencia de resonancia con el SoC	- 42 -
Figura 4.11: Evolución de la frecuencia de corte con el SoC	- 42 -
Figura 4.12: Diagramas de Bode para la carga al 40% de SoC	- 43 -
Figura 4.13: Circuito equivalente obtenido mediante ZView.....	- 44 -
Figura 4.14: Resultados para R_2 con Statgraphics	- 45 -
Figura 4.15: Diagrama de Nyquist para la descarga al 70% SoC	- 46 -

Figura 4.16: Diagramas de Bode para la descarga al 70% <i>SoC</i>	- 47 -
Figura 4.17: Circuito equivalente para descarga a 5A al 70% del <i>SoC</i>	- 47 -
Figura 4.18: Resultados para R_2 en descarga con Statgraphics	- 48 -
Figura 4.19: Curva de histéresis de E_0	- 51 -
Figura 4.20: Modelo de la batería y <i>SoC</i> en Simulink.....	- 53 -
Figura 4.21: Detalle del cálculo de <i>SoC</i>	- 53 -
Figura 4.22: Detalle de cálculo de la tensión de la batería	- 54 -
Figura 4.23: Detalle de cálculo de caída de tensión en la red R1C1	- 54 -
Figura 4.24: Corriente y tensión de la batería modelada	- 55 -
Figura 4.25: <i>SoC</i> durante la simulación.....	- 56 -
Figura 4.26: Tensión a circuito abierto	- 56 -
Figura 4.27: Caídas de tensión en la batería	- 57 -
Figura 4.28: Corriente y tensión de carga.....	- 58 -
Figura 4.29: Tensión interna de la batería	- 59 -
Figura 4.30: Caídas de tensión.....	- 60 -
 Figura 5.2: Circuito equivalente de la pila de combustible	- 65 -
Figura 5.3: Curva característica de una pila de combustible tipo PEM.....	- 68 -
Figura 5.4: Evolución de tensión y corriente durante el ensayo de interrupción de corriente	- 69 -
Figura 5.5: Montaje experimental.....	- 71 -
Figura 5.6: Fotografía del montaje experimental.....	- 71 -
Figura 5.7: Curvas características de la pila de combustible.....	- 72 -
Figura 5.8: Evolución de tensión y corriente para interrupción a 12 A.....	- 72 -
Figura 5.9: Evolución de los parámetros	- 73 -
Figura 5.10: Evolución del condensador	- 74 -
 Figura 6.1: Sistema de tracción de un vehículo	- 77 -
Figura 6.2: Elementos hardware y software de la plataforma de ensayo	- 77 -
Figura 6.3: Simulador de la pila de combustible	- 78 -
Figura 6.4: Ciclo de conducción.....	- 80 -
Figura 6.5: Ciclo de potencia solicitado por el vehículo	- 81 -
Figura 6.6: Montaje experimental.....	- 81 -
Figura 6.7: Resultados caso 1	- 82 -
Figura 6.8: Resultados caso 2	- 84 -

Índice de tablas

Tabla 4.I: Características de la batería Orbital de Tudor-Exide	- 30 -
Tabla 4.II: Procedimiento de ensayo para calcular E_0 descarga	- 50 -
Tabla 4.III: Procedimiento ensayo cálculo E_0 carga.....	- 51 -
Tabla 5.I: Características de la pila de combustible	- 62 -
Tabla 6.I: Parámetros del vehículo, motor eléctrico y transmisión	- 79 -

Capítulo 1

Introducción

1.1 Objetivos

El objetivo de este trabajo de master es realizar el modelado, simulación y desarrollo de una plataforma de ensayos de un sistema de propulsión híbrido, formado por una pila de combustible tipo PEM (pila de combustible de intercambio protónico, por sus siglas en inglés) y baterías de plomo-ácido.

Para ello, se realizarán ensayos de espectroscopía de la impedancia sobre las baterías y ensayos de interrupción de corriente sobre la pila de combustible, con el objetivo de obtener un modelo eléctrico detallado y preciso de ambos elementos. Obtenido el modelo, se procede a su validación y simulación en Matlab/Simulink. A partir del modelo realizado de la pila de combustible se desarrolla en el laboratorio una plataforma de ensayo de sistemas híbridos HIL (hardware in the loop), con la batería real y la pila de combustible simulada a través del modelo eléctrico y una fuente de tensión programable.

El interés de este trabajo radica en el interés por el desarrollo de vehículos híbridos de tracción eléctrica. A través de la plataforma HIL, es posible el ensayo de los sistemas de propulsión de los vehículos híbridos de forma sencilla. Al no estar presente la pila de combustible, la implantación de la plataforma de ensayo es sencilla, segura al no haber presencia de hidrógeno y menos costosa al no tener que incurrir en el coste de la pila de combustible, el hidrógeno y la adecuación del laboratorio para el uso de hidrógeno. Además, aumenta la flexibilidad del conjunto al permitir simular un amplio abanico de tipos de pila de combustible y potencias. También resulta de interés que esta plataforma de ensayo puede ser de utilidad tanto en aplicaciones estacionarias como en las relativas al transporte.

1.2 Situación energética actual

La situación energética, tanto mundial como nacional, está condicionada por el gradual consumo de las reservas de carburantes fósiles, la creciente concienciación medioambiental y la situación geopolítica.

En la Figura 1.1 se puede observar la evolución de extracción de petróleo anual. El máximo se obtiene en el año 2010, reduciéndose a partir de entonces la producción de petróleo. El ritmo de reducción de la producción dependerá de la tecnología existente de extracción y las reservas disponibles.

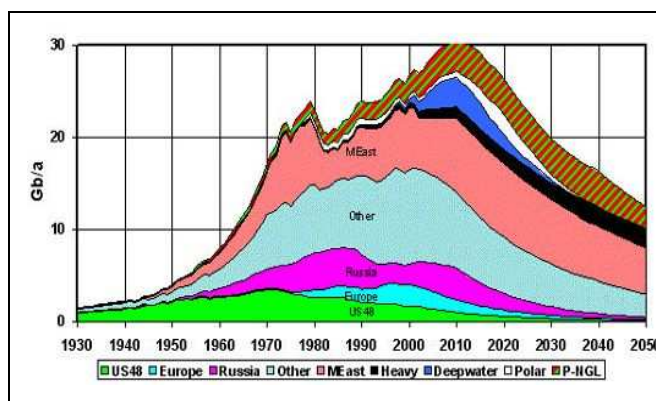


Figura 1.1: Curva de Hubbert de producción de petróleo

Fuente: ASPO (Asociación para el Estudio del Cenit del Petróleo y el Gas)

El consumo de reservas de petróleo está ligado a la situación geopolítica, ya que son los países de Oriente Medio los depositarios de la mayor parte de las reservas (64%). La situación política en estos países es inestable, creando incertidumbre en la continuidad de suministro e inestabilidad en el precio del petróleo. En el caso particular de Europa, el porcentaje de reservas es del 9%, lo que hace que sea dependiente de otros países. Uno de los países de suministro es Rusia, que está

aumentando su influencia sobre yacimientos en Turkmenistán y Kazajistán, rutas de acceso a través de Ucrania e Irán, con vistas a controlar el mercado de combustibles fósiles europeo [1].

Esta coyuntura energética afecta especialmente al sector transportes, que es el mayor consumidor de energía, con un 41%, por delante de otros sectores como la industria. En la Figura 1.2 se puede observar el desglose de consumo según el medio de transporte utilizado, quedando de relieve el mayor consumo energético del transporte por carretera. En 1990 el consumo del sector transportes era similar al del sector industrial, pero a partir de entonces el aumento del consumo del sector transporte ha sido superior al del sector industrial.

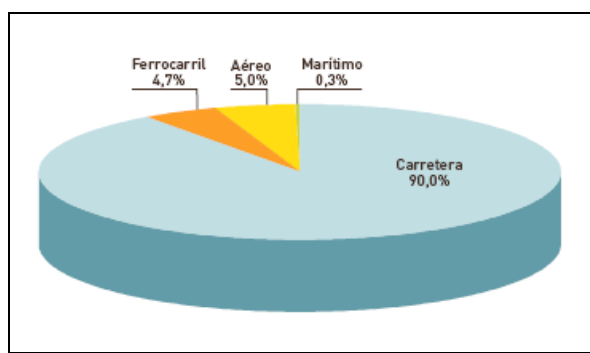


Figura 1.2: Consumo energético por sectores en España (2005)

Fuente: Fundación Centro Recursos Navarra

1.2.1. Impacto medioambiental de los vehículos

Como se ha detallado anteriormente, el consumo energético del sector transporte es elevado, siendo los vehículos propulsados por motor térmico una de las principales fuentes de contaminación atmosférica. Las emisiones contaminantes son CO₂, CO, NO_x, SO₂, O₃ y partículas. Estas emisiones son superiores en el transporte por carretera que en otros modos de transporte, como marítimo, aéreo y ferrocarril. Como ejemplo, en el año 2005 las emisiones de CO₂ procedentes del transporte en su conjunto fueron de 28.3% [2]. El transporte por carretera representó el 25.2%, mientras que las emisiones del resto de modos de transporte tan solo fueron de 3.1%. En la Figura 1.3 se puede observar la evolución temporal de los contaminantes. La emisión de gases de efecto invernadero está aumentando, algo estrechamente relacionado al aumento del parque automovilístico, mientras que el resto de emisiones están disminuyendo.

El CO se produce durante la combustión incompleta de carburante y aire. Esta combustión incompleta tiene lugar cuando la atmósfera es pobre en oxígeno o

cuando el motor está frío. Provoca irritación en las vías respiratorias y es tóxico si es inhalado en altas dosis.

El CO_2 es debido a la reacción de combustión y participa en el efecto invernadero.

El NO_x es producto de las reacciones entre el nitrógeno y el oxígeno presentes en el aire a elevadas temperaturas. Es uno de los responsables de la lluvia ácida y favorece las infecciones pulmonares.

El SO_2 procede de la combustión del combustible fósil, participa en la lluvia ácida y puede provocar enfermedades alérgicas.

Por último, las partículas se emiten durante la combustión incompleta de carburantes, especialmente diesel. Estas partículas pueden servir de vehículo a compuestos orgánicos tóxicos, como el benceno.

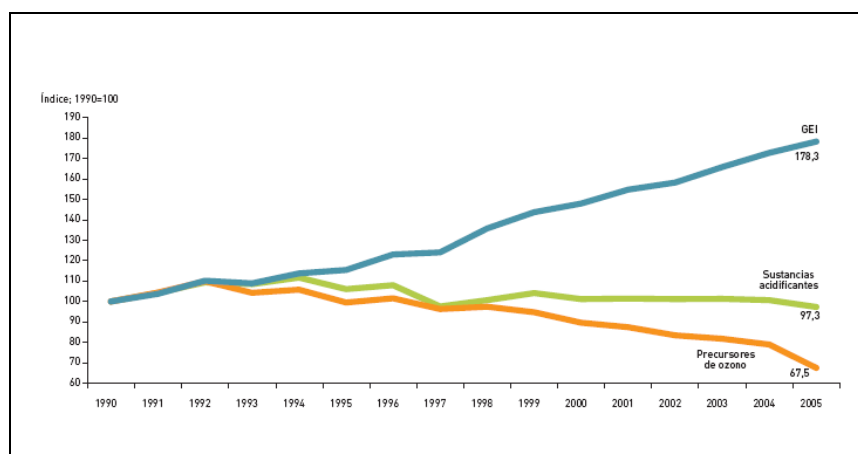


Figura 1.3: Evolución de las emisiones debidas al transporte en España

Fuente: Ministerio de Medio Ambiente

Teniendo en cuenta la evolución de producción de petróleo, la inestabilidad de su precio, el consumo energético del sector transporte y las actuales emisiones de los vehículos propulsados por combustibles fósiles, es necesaria la búsqueda de otro tipo de combustibles.

1.3 Situación técnica y energética futura

Vista la necesidad de buscar fuentes alternativas de energía, parece haber un consenso entre diferentes expertos [3] de que el gas natural será el combustible puente hacia otra energía no fósil hasta el año 2030.

La energía no fósil consumida masivamente a partir del año 2030 sería el hidrógeno. La elección de hidrógeno como combustible es debida a su elevada energía por unidad de masa (1 kg de hidrógeno contiene la misma energía que 2.7 kg de gasolina), su potencialmente sencillo transporte (aunque es un aspecto que aún no se ha resuelto, como se explica más adelante) y sus reducidas emisiones nocivas. Pero, como apunta Evenson [3] para que el hidrógeno se convierta en una fuente de energía viable se deben superar problemas técnicos en generación, almacenamiento, seguridad y distribución.

1.3.1. Generación de hidrógeno

El hidrógeno se puede obtener a partir diferentes métodos, como son el reformado de combustibles fósiles o residuos biológicos y la electrólisis del agua. En la actualidad, el método más utilizado es el reformado de gas [3]. Este método de obtención de hidrógeno es perfectamente viable en la actualidad, pero no es sostenible en el tiempo debido a las finitas reservas de gas. Desde un punto de vista medioambiental, durante el proceso de reformado se libera CO₂ como subproducto (11.8 kg de CO₂ por kg de H₂). Para evitar liberar este gas de efecto invernadero, se procede al secuestro del CO₂, que posteriormente es enterrado. Este secuestro de CO₂ incrementa el coste de generación de hidrógeno.

Si se obtiene el hidrógeno a través de energías renovables y la electrólisis, la producción sería sostenible en el tiempo y en recursos. Además, a través de la electrólisis, el hidrógeno obtenido es de elevada pureza. Pero el precio actual es demasiado elevado para crear una economía del hidrógeno [4].

Hay otros métodos, como son los derivados de procesos biológicos, pero que necesitan una fuerte inversión en investigación para que sean competitivos.

Otro aspecto sobre el que se está investigando es si la producción de hidrógeno debe ser centralizada o distribuida. En un principio se sugiere comenzar con una producción descentralizada [5], ya que de esta forma se reducen los costes de transporte de hidrógeno y se facilita la transición desde el consumo de combustibles fósiles a hidrógeno. Lovins propone un sistema de tres pasos. En el primero se instalan pilas de combustible en los edificios, de forma que se aproveche el calor que generan. Estas pilas de combustible tendrían como combustible hidrógeno obtenido a través de un reformador de gas o de un electrolizador. El segundo paso consiste en la fabricación de vehículos super eficientes y extraligeros y combinarlos con las pilas de combustible de los edificios, obteniendo hidrógeno de los reformadores o electrolizadores instalados en cada edificio. Según Lovins estos dos pasos reducirían el precio de fabricación de las pilas de combustible y vehículos híbridos, además de proporcionar una infraestructura de hidrógeno. El tercer paso sería la obtención del hidrógeno a través de fuente de energía renovable. Al realizar esta instalación se aumenta la producción a largo plazo, ya que una vez la economía del hidrógeno esté

sólidamente establecida, se puede generar hidrógeno de forma centralizada, simplificando el secuestro del CO₂.

1.3.2. Almacenamiento de hidrógeno

Los métodos de almacenamiento investigados son muy variados, como se muestra a continuación[6]:

- Almacenamiento subterráneo en acuíferos o cavernas.
- Presurizado en tanques. Si es para aplicaciones en vehículos los tanques están fabricados con un material compuesto ultraligero.
- En fase líquida. Se aplica en aquellos casos en los que se necesita una elevada densidad, como en aplicaciones aeroespaciales. En la actualidad se está empezando a utilizar en vehículos, aunque presenta la particularidad de que debe ser almacenado a temperaturas criogénicas.
- En forma de hidruros metálicos. El hidrógeno puede formar hidruros metálicos con algunos metales o aleaciones. Durante la formación del hidruro se dividen las moléculas de hidrógeno y los átomos de H₂ son insertados en el entramado metálico. Durante el proceso de almacenaje se libera calor, que debe ser disipado para permitir la continuidad de la operación. En cambio, durante el proceso de descarga es necesario el aporte de calor.
- Se está investigando el almacenamiento en nanotubos de carbono y en micro esferas de cristal.

1.3.3. Transporte del hidrógeno

En el caso de una futura economía del hidrógeno, es necesario el transporte del hidrógeno desde los lugares de producción hasta el consumidor final.

Bossel [7] realiza un estudio de los diferentes modos de transporte. En el caso del hidrógeno, el transporte por carretera no está limitado por el peso, sino por el volumen. Si el hidrógeno se transporta en estado líquido, el transporte resultaría caro debido a que el volumen útil es reducido debido al espacio consumido por equipos auxiliares, aislamiento térmico, etc. Si en cambio se transporta en estado gaseoso, la presión de transporte sería de 200 bar. Pero debido a la baja densidad del hidrógeno, el elevado peso de las botellas o tanque a presión y los sistemas de seguridad hace que el transporte en estado gaseoso sea económicamente menos rentable que el transporte de gasolina. Además, la transferencia del hidrógeno gaseoso al tanque de la estación de servicio consume más tiempo que la transferencia de gasolina líquida.

También es posible el transporte de hidrógeno en estado gaseoso a través de tuberías, de forma similar al transporte de gas natural. Pero no es posible utilizar la infraestructura disponible de gas debido al peligro de fugas. Según Bossel [7] la energía necesaria para transportar el hidrógeno es entre tres y cuatro veces superior a la necesaria para el transporte de gas natural.

1.3.4. Seguridad en el uso de hidrógeno

El sistema de hidrógeno debe estar concebido para usuarios no técnicos, para garantizar su seguridad. El principal inconveniente es el riesgo de fuga, posible debido al pequeño tamaño molecular del hidrógeno, que lo permite filtrarse a través de poros o juntas [6]. Por ello, los tanques de almacenamiento, juntas y tuberías por los que discurre el hidrógeno deben cumplir estrictas medidas de seguridad. Si la fuga se produce a cielo abierto el riesgo de explosión es menor debido a que el hidrógeno se dispersa rápidamente y no alcanza la proporción estequiométrica necesaria para deflagrar. Si la fuga se produce en un recinto cerrado el riesgo es sensiblemente mayor. La velocidad de llama del hidrógeno es alta, lo que hace que su riesgo de explosión sea más elevada que otros combustibles cuando se encuentra en elevada concentración en el aire. Además, la llama es poco visible y emite menos radiación que una llama generada por gasolina [5].

Pero también presenta mejoras en otros aspectos. Para comenzar sus gases no son tóxicos, como sucede con el resto de combustibles. Además, tiene una energía de encendido menor y en caso de explosión su energía de explosión por unidad de energía almacenada es la más baja de todos los combustibles. Por último, si se produce un fuga de gasolina, se acumula en el suelo y llegado el caso puede arder, poniendo en peligro la vida de personas. En cambio, el hidrógeno tiende a ascender debido a su menor densidad.

1.4 Iniciativas legislativas

Para la creación de una economía del hidrógeno, es necesario el impulso de los gobiernos a través de la legislación. Las iniciativas desarrolladas a nivel europeo se detallan a continuación:

- **Libro Verde: Hacia una tarificación equitativa y eficaz del transporte (1995):** [8] El objetivo es estimular la modificación de hábitos de usuarios y fabricantes, con el fin de reducir los efectos secundarios negativos del transporte. Se busca obtenerlo a través de la internalización de los costes del transporte, de forma que cada usuario soporte los gastos de su desplazamiento. La Comisión Europea propone incluir un canon de medio ambiente en el impuesto anual sobre los vehículos, impuestos dependientes

de la calidad del carburante, fiscalidad favorable en caso de uso de gasóleo e impuesto kilométrico y de peaje en función de los efectos del vehículo sobre el medio ambiente. En este Libro Verde no se especifica fecha de entrada en vigor ni plazo de aplicación.

- **Libro Blanco: La política europea de transportes de cara al 2010 (2001):** [9] Este libro busca definir las líneas de la política europea de cara al año 2010. El objetivo es mejorar la calidad del sector transporte por carretera, ya que las previsiones para el 2010 es de un aumento del 50% en el transporte de mercancías. Además proponen implantar cánones en función del comportamiento medioambiental del vehículo, el tipo de infraestructura utilizado, la distancia recorrida, el peso y el nivel de congestión.
- **Directiva 70/220/EEC:** [10] Según esta directiva y sus posteriores modificaciones (Euro 1, 2, 3, 4 y 5), los vehículos nuevos vendidos en Europa deben cumplir una serie de requisitos sobre los límites de emisión de sustancias contaminantes. Los límites de emisión se definen por tipo de combustible (gasolina o gasóleo) y tipo de vehículo (turismos, vehículos comerciales ligeros y vehículos pesados). Por ejemplo, el Euro 5 (2008/09) persigue una reducción del 80% en partículas en turismos de gasóleo, de 25 mg/km a 5 mg/km.

A nivel nacional se incluye, entre otros objetivos, el interés por la reducción de emisiones en el Plan Estratégico de Infraestructuras y Transporte (2004), Plan de Energías Renovables (2005-2010) y en el Plan de Acción 2005-2007.

- **Real Decreto 837/2002:** [11] En este decreto se regula la información relativa al consumo de combustibles y a las emisiones de CO₂ de los turismos nuevos. Para ello es de obligatorio cumplimiento la colocación de una etiqueta informativa en cada vehículo. Además el Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE) elaborará anualmente una guía de consumos y emisiones de CO₂.

Todo lo anteriormente expuesto tiene como uno de sus objetivos cumplir con el Protocolo de Kyoto [12] firmado en 1997 en Japón. En él los países industrializados se comprometen a llevar a cabo una serie de medidas para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. El protocolo entró en vigor tras la firma de Rusia en 2005 y en él la Unión Europea se comprometió a reducir sus emisiones un 8% respecto a las de 1990. España en particular se comprometió a aumentar sus emisiones un máximo del 15%. La diferencia en las emisiones máximas admisibles por cada país ha provocado la generación de un mercado de emisiones, que entró en funcionamiento en 2005.

Capítulo 2

Conceptos básicos

2.1 Introducción

En el capítulo anterior se han expuesto las razones que justifican el interés en el desarrollo de nuevos vectores energéticos, especialmente en el sector transporte. Por lo que en este capítulo se estudiará la aplicación de sistemas alternativos de energía en vehículos, las diferentes configuraciones desarrolladas y se establecerá el estado del arte del modelado, simulación y desarrollo de una plataforma de ensayo de sistemas híbridos.

El trabajo desarrollado en esta tesis de master se centra en una cadena de tracción formada por una pila de combustible como sistema principal y un conjunto de baterías como sistema secundario de propulsión. En la Figura 2.1 se puede observar esta configuración, en la que la conexión mecánica se realiza a través de un motor eléctrico y es única para los dos sistemas de propulsión. Tal y como se refleja en esta figura, los dos sistemas de propulsión pueden alimentar simultáneamente al motor eléctrico o de forma independiente. Además, en el caso de que el sistema de

propulsión secundario necesite una recarga, como en el caso de las baterías, se puede realizar a partir del sistema de propulsión principal.

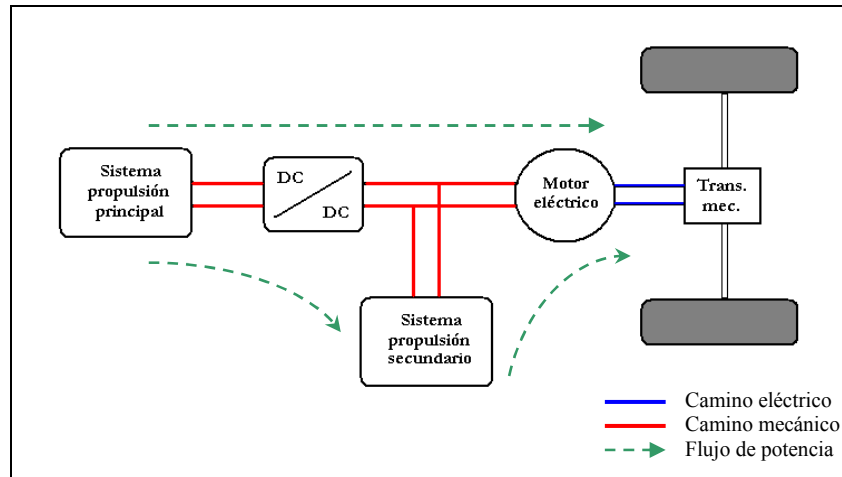


Figura 2.1: Cadena de tracción

2.2 Sistemas de propulsión

Los sistemas de propulsión que se pueden utilizar en los vehículos híbridos eléctricos son variados. El motor térmico y la pila de combustible son elementos utilizados como sistema de propulsión principal, mientras que sistemas de almacenamiento de energía, como baterías o supercondensadores son utilizados como sistema de propulsión secundario [13]. Las baterías no suelen aplicarse como exclusivo sistema de propulsión principal debido al excesivo peso al que estaría sometido el vehículo, al igual que la pila de combustible tampoco se suele utilizar como único sistema de energía debido a su peor respuesta frente a transitorios. Por ello, con la combinación de ambos sistemas mejora funcionamiento global al suplir cada sistema las limitaciones del otro. Por lo tanto, los sistemas de propulsión utilizados en esta tesis de Master son pilas de combustible y baterías.

2.2.1. La pila de combustible

La pila de combustible fue inventada por William Grove en 1839, cuando intentó obtener electricidad a partir de hidrógeno y oxígeno. Utilizó dos tiras de platino en dos botellas separadas, una conteniendo hidrógeno y la otra oxígeno. Al sumergirlas en una disolución de ácido sulfúrico la corriente circula entre los dos electrodos y se forma agua. Grove no fue quien las denominó pilas de combustible, sino que lo hicieron los químicos Mons y Langer en 1889. Francis Bacon implementó mejoras y consiguió desarrollar un ejemplar que funcionara en 1959. Alrededor de 1960 la Nasa demostró interés en las pilas de combustibles después de desechar las baterías debido

al excesivo peso que representaban. Durante los años 70 se desarrolló la tecnología de pilas de combustible para aplicaciones terrestres y no fue hasta 1980 que empezó a investigar en aplicaciones vehiculares. El primer vehículo propulsado por pilas de combustible lo desarrolló Ballard en 1993. [14]

La estructura básica de una pila de combustible PEM es la que se muestra en la Figura 2.2 y se detalla a continuación [6]:

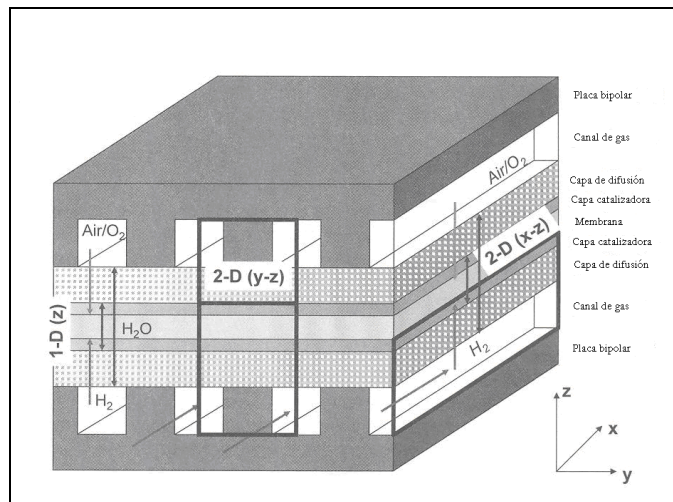


Figura 2.2: Estructura de una pila de combustible

Fuente: Barbir, Frano. *PEM Fuel Cells, Theory and Practice*. Elsevier Academic Press

La pila de combustible está formada por ánodo y cátodo. Puesto que la tensión por celda es baja, 0.7V es recomendable asociarlas en serie, lo que se consigue utilizando placas bipolares que tienen en un lado de la placa el ánodo y en el otro el cátodo, consiguiendo una estructura más compacta y con mejor contacto eléctrico. Además de conductoras eléctricas, también deben serlo térmicas para participar en disipación de calor. Estas láminas deben ser impermeables a gases ya que separa los gases de las celdas adyacentes. Por último, aportan rigidez y resistencia mecánica al conjunto de la pila de combustible

Los canales son los que distribuyen el gas. El canal del lado del ánodo transporta hidrógeno, mientras que el del lado del cátodo distribuye oxígeno. Aunque en teoría en los canales sólo debe haber gas, hay presencia de agua. Por ello, la sección del canal debe ser rectangular para impedir la formación de una película de agua en la base del canal. La geometría de los canales, con aristas, rompe la película de agua para favorecer la formación de gotas.

Entre los electrodos y la membrana se encuentra el catalizador, que es una delgada lámina basada en platino, níquel o perovskita dependiendo del tipo de pila de combustible, que es necesaria para que se produzcan las reacciones electroquímicas.

El catalizador situado entre ánodo y electrolito tiene como función separar los átomos de hidrógeno en protones que se dirigen a la membrana y electrones que recorren el circuito eléctrico. El catalizador situado entre la membrana y el cátodo combina los protones H^+ provenientes del electrolito con el oxígeno del cátodo y los electrones del circuito eléctrico para formar agua. Lo relevante en el catalizador es la superficie, no su espesor ni peso, por lo que es recomendable que sea una lámina delgada, ya que de esta forma se reduce el peso de la pila y sobre todo el precio del catalizador.

La capa de difusión del gas está situada entre los canales del gas y el catalizador. No participa en las reacciones electroquímicas de la pila, sino que su función es difundir uniformemente el gas de forma que acceda a toda la superficie del catalizador. Como se puede observar en la Figura 2.2, los canales del gas están separados por lo que se denominan costillas. Estas costillas impedirían que el gas se distribuyera uniformemente por la superficie del catalizador si no existiera la capa de difusión del gas, desaprovechando el catalizador.

La función de la membrana es ser el medio que permite el transporte de protones en la pila. Su composición es variada, dependiendo del tipo de celda de combustible. Por ejemplo, para pilas de combustible PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) el Nafion es muy utilizado. Consiste en un polímero: politetrafluoroetileno (PTFE) sulfonado.

Para el correcto transporte de protones en el caso de PEMFC, la membrana debe estar hidratada. Se puede obtener esta humedad mediante agua líquida o vapor de agua. El transporte de protones que se realiza de ánodo a cátodo a través de la membrana tiene un efecto electroosmótico: arrastra el agua de ánodo a cátodo, lo que podría secar la membrana del lado del ánodo si no fuera porque también hay un movimiento de agua de cátodo a ánodo. La membrana teóricamente es impermeable a los reactivos de la pila: hidrógeno y oxígeno para evitar que se mezclen antes de tiempo. Pero es inevitable que estos gases estén disueltos en el agua.

Las partes que se acaban de describir de la pila de combustible actúan en su funcionamiento de la siguiente forma, esquematizada en la Figura 2.3.

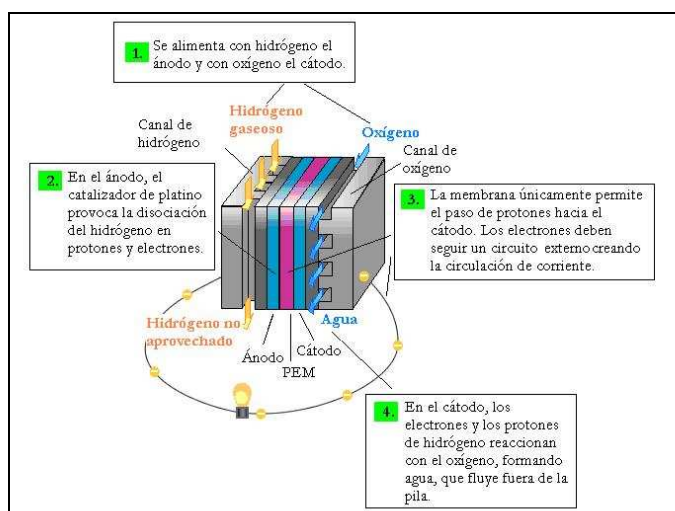
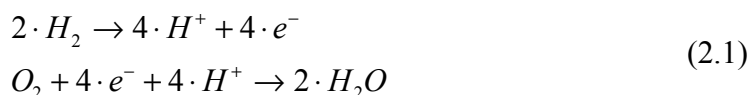


Figura 2.3: Funcionamiento de la pila de combustible

Fuente: www.fueleconomy.gov

El funcionamiento de la pila comienza con el suministro de hidrógeno y oxígeno a ánodo y cátodo respectivamente, atravesando la capa de difusión del gas y alcanzando el catalizador. Es en el catalizador del lado del ánodo donde se separan los átomos de hidrógeno en protones que se dirigen hacia el cátodo atravesando la membrana y en electrones que circulan por un circuito externo. Cuando los protones H^+ alcanzan el catalizador del lado del cátodo se combinan con el oxígeno proveniente del cátodo y los electrones, formando agua como subproducto. Las reacciones que tienen lugar en ánodo y cátodo son respectivamente:



A diferencia de una batería, una pila no necesita ser recargada ya que trabaja de forma continua mientras se suministre al ánodo y cátodo los elementos necesarios: hidrógeno y oxígeno respectivamente. El hidrógeno es el combustible que ha de ser suministrado a la pila, mientras que el oxígeno se toma del aire circundante.

Durante el funcionamiento de la pila de combustible la tensión no se mantiene constante, sino que varía de forma no lineal. Como se puede observar en la Figura 2.4, la curva característica tensión-densidad de corriente es decreciente y consta de zonas lineales y no lineales. La caída de tensión inicial, zona no lineal, es debido a las pérdidas de activación en las reacciones electroquímicas. La región lineal de la curva representa las pérdidas debido a conducción iónica y se denomina zona óhmica. La caída de tensión final, zona no lineal, es debida a pérdidas debido al transporte de masa.

En la Figura 2.4 también está representada la curva de la densidad de potencia frente a la corriente de la pila de combustible. Al aumentar la densidad de corriente, también se incrementa la densidad de potencia. La zona habitual de trabajo de las pilas de combustible es en el entorno del punto máximo de densidad de potencia.

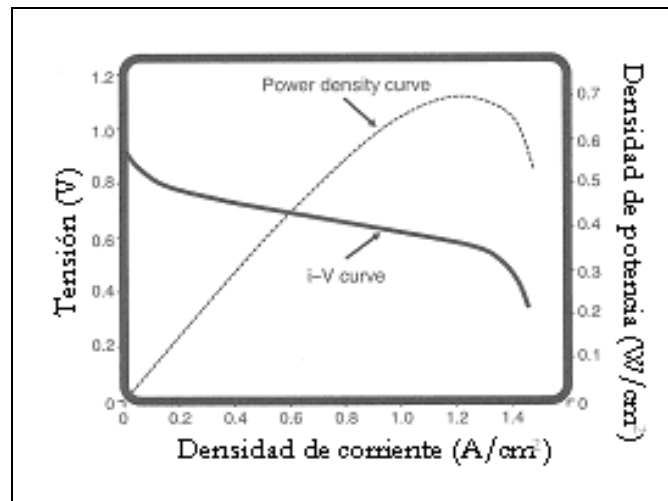


Figura 2.4: Curva característica de la PEMFC

Fuente: O'Hayre, Cha, Colella, Prinz, Ed. Wiley. *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley & Sons

La característica principal de las pilas de combustible PEM, cuya curva característica se muestra la Figura 2.5 consiste en que la membrana sea un polímero introduce una limitación en la temperatura, ya que la membrana se vuelve inestable a elevadas temperaturas. Es precisamente su funcionamiento a bajas temperaturas (65-80°C) lo que las hace aptas para el transporte, ya que alcanza la temperatura de trabajo en un tiempo reducido [15].

Además, la corrosión es mínima ya que el único líquido presente es el agua. Esto conlleva la necesidad de realizar una buena gestión de la presencia de agua, ya que la membrana debe mantenerse hidratada, sin inundarse ni secarse.

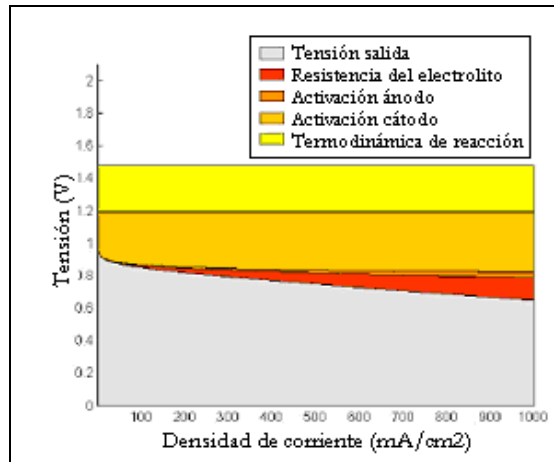


Figura 2.5: Curva característica de PEMFC

Fuente: Hacker et al. "The role of fuel cells as key technology in the transition to clean energy for transportation"

2.2.2. La batería

El concepto sobre el que se basan las baterías fue descubierto por Luigi Galvani en 1780. A partir de una rana y dos metales diferentes, descubrió que circulaba corriente por la rana, que cumplía la función de electrolito. En 1800 Alessandro Volta desarrolló la idea de Galvani, colocando las baterías en serie para obtener una mayor tensión y obteniendo baterías tal y como se conocen en la actualidad. A partir de 1836, con la batería Daniell se empezó a utilizar las baterías en la industria y como fuente de energía para el telégrafo.

La estructura de una pila de combustible es la que se muestra en la Figura 2.6 y que se detalla a continuación.

Las láminas bipolares están formadas por un ánodo y un cátodo. Durante el funcionamiento de la batería se producen reacciones electroquímicas diferentes en cada uno de los electrodos. La estructura más compacta y con mejor contacto eléctrico se obtiene mediante las láminas bipolares.

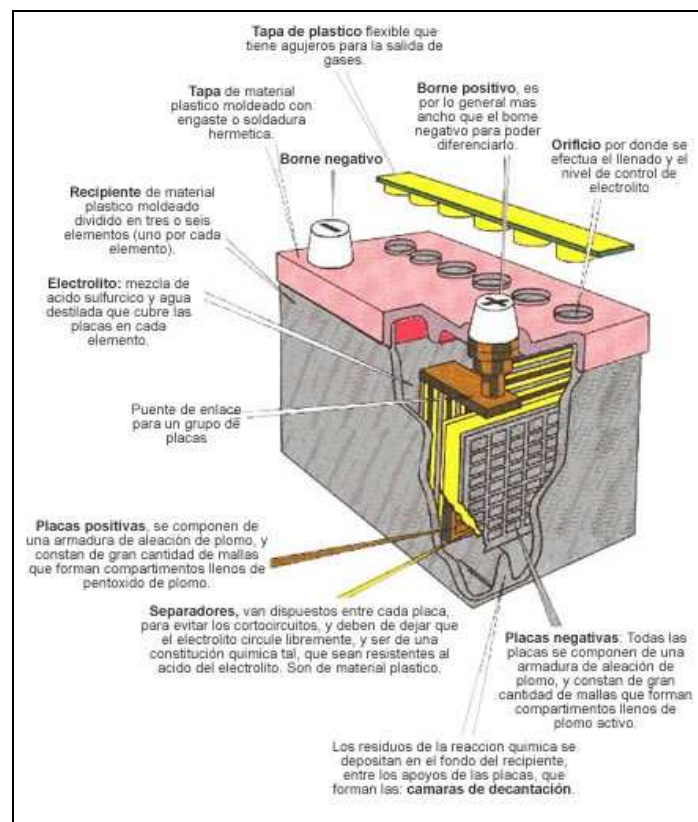


Figura 2.6: Estructura de una batería

Fuente: www.mecanicavirtual.org

El electrolito se encuentra situado entre los dos electrodos y su función es el transporte de iones de un electrodo a otro. Los tipos de electrolito son variados, desde soluciones acuosas hasta geles. La disolución acuosa tiene una aplicación reducida o inexistente en el caso de vehículos híbridos, siendo las baterías VRLA (Valve Regulated Lead Acid) o AGM (Absorbed Glass Matt) las más utilizadas. En ambos casos el objetivo es evitar la pérdida de electrolito, que afectaría negativamente al funcionamiento de la batería. Las baterías AGM presentan una matriz de fibra muy porosa que contiene al electrolito y que evita el cortocircuito entre electrodos. La válvula, que se representa en la Figura 2.7, puede estar fabricada de neopreno y es unidireccional. Su función es aliviar la presión en el interior de la batería cuando se forman gases durante la carga de la batería, especialmente cuando el estado de carga es elevado.

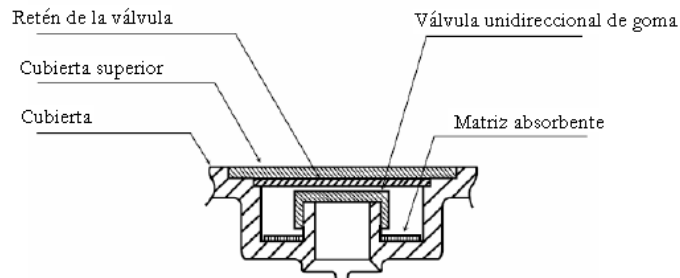


Figura 2.7: Sección de una válvula
Fuente: Panasonic VRLA Batteries, 2005

Los pasos que se siguen en el funcionamiento de la batería se muestran en la Figura 2.8. Se ha representado el funcionamiento durante el proceso de descarga, en el que el transporte de cationes es de ánodo a cátodo, el transporte de aniones es de cátodo a ánodo y la circulación de electrones es de ánodo a cátodo. En el proceso de carga las reacciones se invierten, y por tanto también el transporte de iones: los cationes van de cátodo a ánodo, los aniones de ánodo a cátodo y los electrones de cátodo a ánodo.

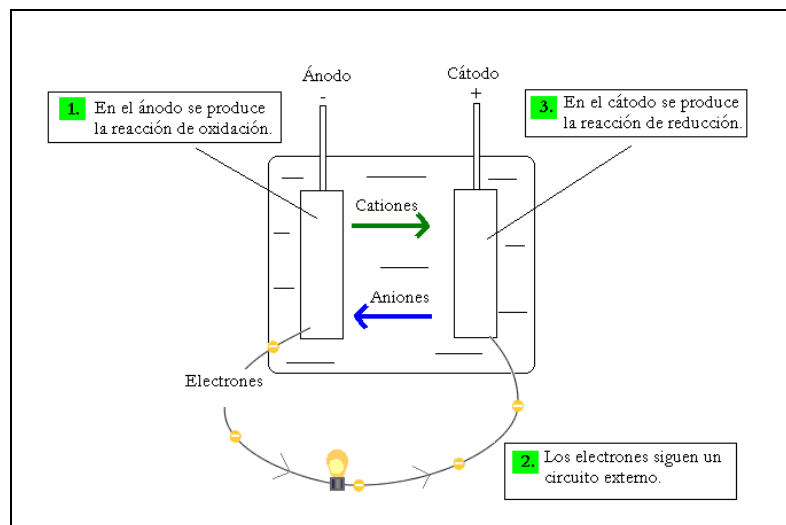
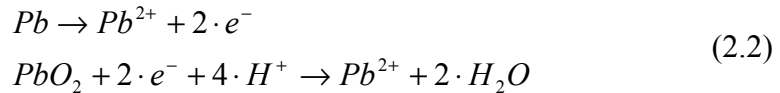


Figura 2.8: Funcionamiento de la batería durante la descarga

Durante el funcionamiento de una batería, si por ejemplo el proceso de carga se mantiene durante el tiempo suficiente, la batería agota las especies necesarias para su funcionamiento. En ese momento es necesario proceder a la carga de la batería invirtiendo las reacciones.

Las reacciones que tienen lugar en ánodo y cátodo de una batería de plomo-ácido son respectivamente:



Como se puede observar en la Figura 2.9, al igual que con las pilas de combustible, la curva característica tensión-corriente es decreciente y consta de zonas lineales y no lineales. La caída de tensión inicial, zona no lineal, es debida a las pérdidas por activación, mientras que la región lineal de la curva representa las pérdidas debido a conducción iónica y se denomina zona óhmica. La caída de tensión final, zona no lineal, es debida a pérdidas debido al transporte de masa.

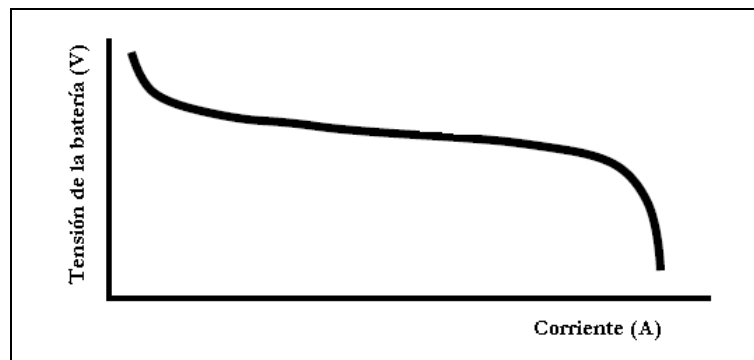


Figura 2.9: Curva característica

Fuente: *National Semiconductor, Characteristics of Rechargeable Batteries*

A diferencia de las pilas de combustible, las baterías tienen unos parámetros propios, que se explican a continuación.

Tensión a circuito abierto: se mide con la batería en reposo y en circuito abierto. El conocimiento de esta tensión permite conocer el estado de carga de la batería si la medida se realiza después de un tiempo de reposo adecuado que permita la homogeneización del electrolito, ya que es prácticamente lineal con el estado de carga.

Capacidad: se suele representar con la letra C y sus unidades son amperios hora (Ah). Indica la cantidad de corriente que una batería puede suministrar en una descarga del tiempo especificado.

Estado de carga SoC (State of Charge): es la capacidad disponible de la batería expresada como un porcentaje de su capacidad nominal cuando está salida de fábrica. El SoC disminuye con el envejecimiento, la temperatura y el ritmo de descarga. En

los vehículos híbridos se intenta mantener el *SoC* de la batería está en un intervalo de 40 al 60%, por lo tanto trabaja con estados de carga parciales, *PSoC*.

Corriente máxima de descarga: Es la corriente máxima a la que es posible descargar la batería. Para calcularla ha de tenerse en cuenta las corrientes de cada una de las celdas. La máxima corriente de descarga de la batería será la mínima de entre las máximas corrientes de descarga de una de las celdas, ya que no deben superarse los límites en ninguna celda. La corriente de descarga también se puede expresar en función de la capacidad, por ejemplo, para una batería de $C=50$ Ah, un ritmo de descarga de 1C significa que la batería se descarga con una corriente de 50 A durante una hora.

Estado de salud (*SoH*): es la capacidad de la celda para almacenar energía, entregar y suministrar elevadas corrientes y almacenar la carga durante largos periodos de tiempo, relativo a su capacidad nominal. El *SoH* tiende a deteriorarse con el tiempo debido a cambios físicos y químicos irreversibles, como la degradación de material activo debido a la pérdida de área en el electrodo por sucesivas disoluciones y sulfataciones. La finalidad del cálculo del *SoH* es tener un indicador del funcionamiento futuro de la batería. Además, también indica el tiempo de vida que se ha consumido y el tiempo que le resta para su sustitución por otra nueva batería.

Estado de funcionamiento (*SoF*): es la capacidad de la batería para llevar a cabo determinadas partes del ciclo de trabajo.

Profundidad de descarga (*DoD*): es la cantidad de energía que se puede extraer de una batería. Se suele expresar como un porcentaje de la capacidad total de la batería.

Al realizar las baterías ciclos de carga/descarga y teniendo en cuenta su naturaleza electroquímica, están sujetas a sufrir distintos fenómenos perjudiciales para su funcionamiento.

Uno de estos fenómenos es la sobrecarga, que se define como la corriente de carga que no se invierte en transformar activos. Se produce cuando los amperios hora (Ah) suministrados a la batería alcanzan el 90% de la capacidad, y durante todo el tiempo que a partir de entonces se prolongue la carga. Los efectos negativos que provoca son corrosión en los electrodos (disminuyendo la sección eficaz del electrodo), generación de gases (provoca la descomposición electrolítica del agua) y embalamiento (al aumentar la corriente, aumenta la temperatura, que reduce la resistencia interna, aumentando la corriente).

Otro de las situaciones a las que están sujetas es la autodescarga, que consiste en la pérdida de características de la batería cuando se encuentra en circuito abierto (fuera de uso o almacenada). Las causas que afectan a la autodescarga son: el diseño

de la celda, el sistema electroquímico, la temperatura (a mayor temperatura, mayor autodescarga), el tiempo de almacenamiento y las impurezas.

Los dos fenómenos anteriores están más o menos presentes en otras tecnologías de baterías, pero un fenómeno específico de las baterías de plomo ácido es la carga superficial. Esta carga superficial es debida a que las reacciones que producen o almacenan energía tienen lugar en la interfaz entre el electrodo y el electrolito. Por ello, durante la carga, la carga se acumula en la superficie de los electrodos y debe difundir dentro de ellos, pero este proceso de difusión es lento.

Al realizar la batería ciclos de carga/descarga, puede ver reducida la capacidad que entrega si se han realizado descargas parciales durante un largo tiempo. El efecto memoria está producido por la creación de cristales cuando la batería se recarga a baja corriente y por la presencia de impurezas en el electrodo negativo.

Por ello, es importante realizar una carga adecuada de las baterías. Se pueden cargar de diferentes formas: a tensión constante, a corriente constante o con un sistema de regulación automática. En la Figura 2.10 se muestra la evolución de corriente y tensión para cada tipo.

En la carga a tensión constante la tensión se mantiene constante, lo que implica un elevado nivel de corriente al comienzo de la carga. La corriente va disminuyendo a medida que se alcanza el nivel máximo de carga. Si la tensión de carga es elevada, también lo será el nivel de corriente inicial, aumentando las pérdidas por efecto Joule y reduciendo la vida de la batería.

En la carga a corriente constante el sistema de control de este tipo de carga es más sencillo que en el caso de carga a tensión constante. Al ser la corriente constante, la tensión irá disminuyendo a lo largo de la carga.

También hay sistemas de carga que combinan los dos métodos anteriores. Uno de los más extendidos es cargar a corriente constante hasta alcanzar la tensión de gasificación. A partir de ese momento la carga pasa a ser a tensión constante.

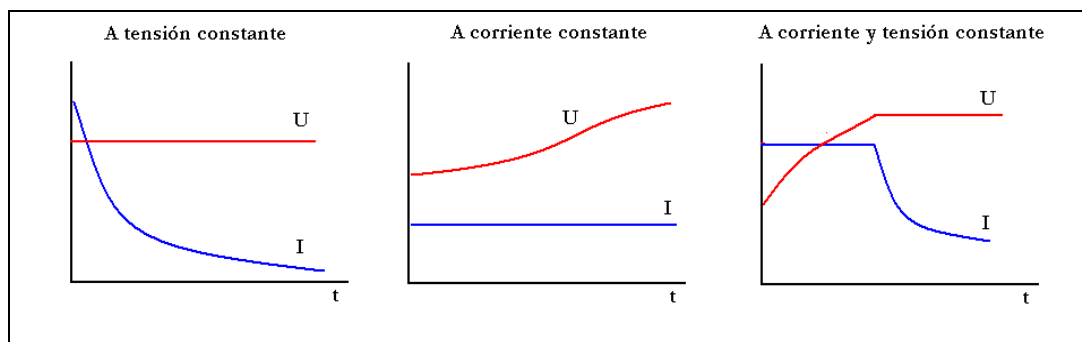


Figura 2.10: Tipos de carga de una batería

Capítulo 3

Estado del arte

3.1 Introducción

El modelado de la pila de combustible es necesario para el estudio de su interacción con la batería, optimización, control, etc. Como se ha presentado en el capítulo de estado del arte, el modelado se puede realizar bajo distintas ópticas debido a su carácter multidisciplinar. A pesar de ser un sistema electroquímico, debe interactuar con equipos eléctricos, por lo que resulta interesante obtener un modelo que represente los fenómenos eléctricos presentes en la pila de combustible y cuyas variables de entrada y salida sean compatibles con elementos eléctricos y electrónicos.

3.2 Modelado de la batería

Para la revisión del estado del arte en el modelado de la batería, la búsqueda se ha centrado en baterías de tecnología plomo-ácido. La justificación de esta elección está basada en diversos factores. En primer lugar es la tecnología más madura, siendo el modelo que se utiliza (Maxxima de Exide-Tudor 12 V) una batería con características particularmente deseables en la aplicación que se desarrolla, al ser capaz de suministrar puntas de corriente muy elevadas (hasta 1000 A). Además de que el coste asociado a la adquisición de estas baterías es menor comparado a otras tecnologías como el níquel o el litio, siendo las conclusiones extensibles al resto de tecnologías.

Las baterías son elementos electroquímicos, por lo que su modelado puede ser desarrollado desde este punto de vista, tal y como lo hace Karden [16]. Karden desarrolla un modelo unidimensional de la batería a partir de cinco ecuaciones diferenciales que representan el transporte de carga en el electrolito, en los electrodos, cinética de las reacciones de carga/descarga, transporte en el electrolito y cambios estructurales de los electrodos porosos. El inconveniente de este modelado es su carácter excesivamente electroquímico.

Pero el modelado de baterías también se puede enfocar desde otros puntos de vista, como el eléctrico, lo que resulta más interesante debido a que permite la interacción del modelo de la batería con el resto de elementos de la simulación, como puede ser otros sistemas de almacenamiento de energía. Entre los que desarrollan modelos eléctricos se encuentran Thele, Salameh, Huet, Van Mierlo, etc., cuyos modelos se detallan a continuación.

Salameh [17] presenta un modelo eléctrico que representa a la batería a través de elementos activos (fuente de tensión) y pasivos (resistencias y condensadores). Como se puede observar en la Figura 3.1. Cada uno de los elementos del modelo que desarrolla describe los fenómenos que ocurren en la batería. Como ejemplo, la batería presenta una resistencia diferente dependiendo de si el proceso es de carga o de descarga. Este hecho queda reflejado en el modelo a través de dos resistencias diferentes con diodo situadas en paralelo: una para el proceso de carga y otro para el de descarga. Es un modelo bastante extendido, que presenta la ventaja de basarse en un enfoque eléctrico y presentar elementos de carga y descarga y tiene en cuenta la autodescarga. Pero presenta varios inconvenientes relevantes, como que considera el valor de las resistencias y condensadores constantes (no lo son) y no especifica una fuente de tensión interna variable para reflejar la tensión interna de la batería, que es un elemento muy influyente del modelo.

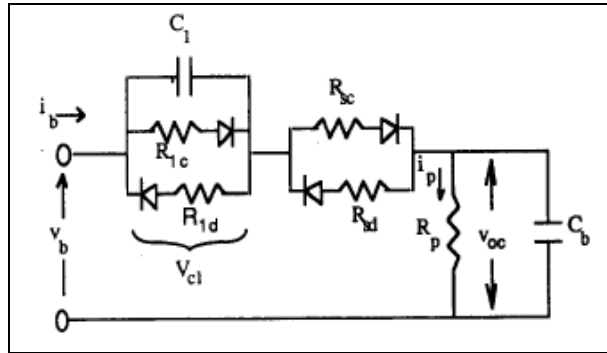


Figura 3.1: Circuito equivalente desarrollado por Salameh

Otros autores, como Karden [18], se decantan por un modelo en el dominio de la frecuencia. Para obtener el modelo Karden realiza ensayos de espectroscopia de la impedancia. Este modelo es más preciso que los anteriores debido a que la espectroscopia permite un modelado en frecuencia y bajo diferentes condiciones de operación. Además, realiza los ensayos en un intervalo de frecuencias amplio, de 35 μHz a 6 kHz. Calcula los parámetros del circuito equivalente de la Figura 3.2 de la batería para micro ciclos, con el objetivo de reducir la influencia de la difusión del electrolito y obtener información más realista en los ciclos parciales de la batería. Realizar la espectroscopia en micro ciclos presenta el inconveniente que el modelo desarrollado no es preciso cuando el proceso simulado es en régimen permanente ya que entonces la difusión en el electrolito es apreciable.

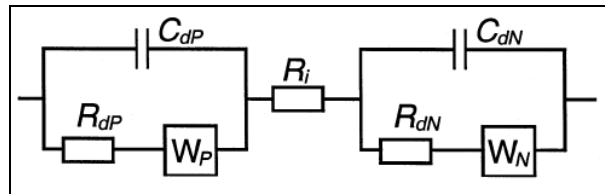


Figura 3.2: Circuito equivalente desarrollado por Karden

Thele [19] presenta un modelo híbrido entre un modelo basado en impedancias y un modelo del transporte de ácido sulfúrico a través del electrolito. El modelo basado en impedancias se basa en el circuito de Randles, como el de la Figura 3.2 mientras que el modelo del transporte a través del electrolito se basa en una ecuación diferencial de primer orden.

Además del modelado de la batería, el correcto cálculo del estado de carga de la batería resulta fundamental durante el funcionamiento de la batería. Los métodos para calcularlo son variados, por ello, a continuación se dan a conocer los más relevantes.

Un artículo de referencia es el de Piller [20], que estudia los diferentes métodos de obtención del estado de carga (*SoC*). El método más común y sencillo es la medida de amperios hora entrantes y salientes de la batería. Para que este método resulte eficaz, la medida de la corriente que circula por la batería debe ser precisa para evitar errores en el cálculo del *SoC*. También ha de tenerse en cuenta las pérdidas, ya que no toda la corriente suministrada a la batería es utilizada para su carga.

$$SoC = SoC_0 + \frac{1}{C_N} \cdot \int_{t_0}^t (I_{bat} - I_{perd}) d\tau \quad (2.1)$$

siendo C_N la capacidad nominal, I_{bat} la corriente que circula por la batería e I_{perd} la corriente de pérdidas. Este es un método ampliamente utilizado, por su sencillez, pero implica conocer la corriente durante todo el ciclo y puesto que se basa en un estado de carga anteriormente calculado puede ir acumulando errores.

Otro de los métodos es la medida de la tensión de circuito abierto, que es una función de la concentración de ácido en las placas de los electrodos. El *SoC* es linealmente dependiente de la tensión de circuito abierto, lo que lo hace un buen indicador. El inconveniente es que para alcanzar la situación de tensión de circuito abierto estable, la batería debe estar sin carga durante varias horas, lo que representa un problema para la aplicación de este método en vehículos.

Otros autores, como Tseng [21] utilizan estimadores adaptativos. Realiza un modelo matemático en el que el *SoC* depende de la profundidad de descarga (*DoD*) y de la corriente de la batería. Calcula el *SoC* a través del Método de Newton-Raphson, estimando el *DoD*.

Por último, Delaille [22] calcula el estado de carga de la batería a través del “coup de fouet” (del francés, “latigazo”), que consiste en una caída de tensión que se produce al comienzo de la descarga de la batería y que se muestra en la Figura 3.3. Su valor oscila entre 10 y 30mV y su duración puede llegar a unos minutos. La amplitud del “coup de fouet” varía según el *SoC*: a mayor *SoC*, menor “coup de fouet”. Pero este método es más indicado para instalaciones de telecomunicaciones que para vehículos, ya que es necesaria una carga completa de la batería antes de poder aplicar este método.

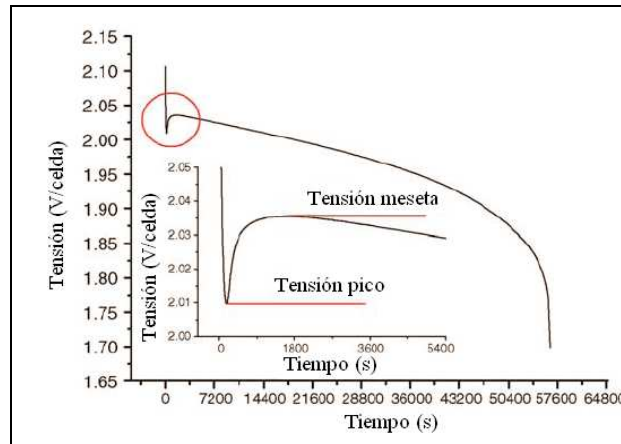


Figura 3.3: Coup de fouet de la tensión

3.3 Modelado de la pila de combustible

Para simular el funcionamiento de la pila de combustible es necesario realizar un modelo, que puede estar enfocado desde diferentes perspectivas (fluidotérmica, electroquímica, electrónica, termodinámica, etc.). Para conocer el estado del arte en este tema, se ha consultado el trabajo realizado por otros investigadores.

Como punto de inicio, Runtz [23] ofrece un análisis de los diferentes modelos dinámicos desarrollados por otros autores, tales como Larminie, Choi y Yu-Yuvarajan.. Los modelos de Larminie [24] y Choi [25] están basados en elementos RC, siendo más complejo el de Choi, como se muestra en la Figura 3.4.

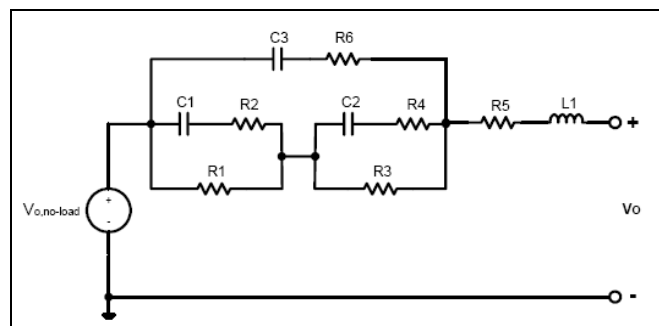


Figura 3.4: Circuito equivalente según Choi

Runtz también estudia el modelo desarrollado por Yu-Yuvarajan, que modelan la pila de combustible a partir de transistores, diodos, condensadores y resistencias de la Figura 3.5, no pudiendo reproducir los resultados que publican Yu-Yuvarajan en su artículo [26]. Este método de reproducir la dinámica de la pila de combustible a

través de componentes electrónicos es un enfoque algo forzado y poco adecuado para el modelado eléctrico.

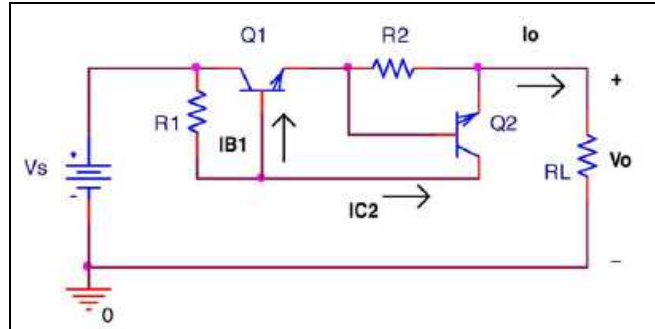


Figura 3.5: Circuito equivalente según Yu-Yuvarajan

Pathapati [27] desarrolla un modelo dinámico en Matlab/Simulink a partir de un circuito equivalente, mostrado en la Figura 3.6, formado por una fuente de tensión, resistencias y condensadores. Obtiene la evolución durante los transitorios debido al modelado del condensador de doble capa y la dinámica del flujo y presión en los canales de ánodo y cátodo.

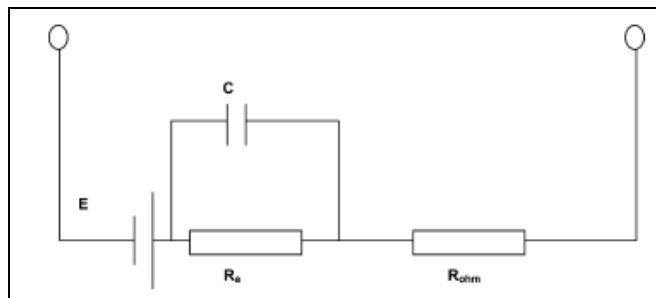


Figura 3.6: Circuito equivalente según Pathapati

Pukrushpan [28] presenta un modelo más completo ya que realiza el modelo de la tensión de salida, el flujo por ánodo y cátodo y la hidratación de la membrana. Para calcular la tensión de salida utiliza ecuaciones tanto empíricas como experimentales, mientras que para el cálculo del flujo por ánodo y cátodo utiliza el Principio de Conservación de la Masa y ecuaciones termodinámicas. Es un modelo más complejo e interdisciplinar que el resto.

Wang [29] desarrolla un modelo eléctrico basado en fuente de tensión variable, resistencias y condensador similar al de Pathapati. Tiene en cuenta el condensador de doble capa y la evolución térmica en el interior de la pila de combustible durante su funcionamiento. Para obtener el modelo trabaja con la ecuación de conservación de la masa, la ecuación de Nerst y las diferentes caídas de tensión existentes en la pila de

combustible. El inconveniente de este modelo es la necesidad de datos constructivos de la pila de combustible, solo al alcance del fabricante.

Wingelaar [30] realiza la caracterización de la pila de combustible a partir de dos tipos diferentes de ensayo: el ensayo de interrupción de corriente y la espectroscopia de la impedancia. El método de interrupción de corriente es sencillo aunque no tan preciso. El modelo que obtiene a partir de la espectroscopia es sencillo ya que únicamente incluye un condensador en el modelo, mientras que otros autores [25] incluyen más condensadores, mejorando el modelo. En [31] Yuan hace un análisis de estas dos técnicas y las describe en detalle.

3.4 Plataforma de ensayo

Como uno de los objetivos de este trabajo es desarrollar una plataforma para ensayar sistemas de tracción híbridas HIL (hardware in the loop) con una pila de combustible simulada y una batería real, a continuación se comentan los diferentes simuladores de pila de combustible y plataformas de ensayo realizados por otros autores.

Correa [32] desarrolla un simulador de pila de combustible para aplicaciones en generación distribuida. Aún siendo la aplicación diferente, la metodología es interesante. El simulador está formado por un convertidor controlado por ordenador. Un modelo en Labview define la tensión en bornes de la pila de combustible a través de la ecuación de Nerst y envía esta tensión como referencia al convertidor. Por lo que el convertidor trabaja como si estuviese conectado a una pila de combustible.

Acharya [33] propone una simulación de una pila de combustible con una fuente de tensión programable, un sistema de adquisición de datos y control y un modelo dinámico programado en Labview. Obtiene las ecuaciones del modelo a partir de valores experimentales y desarrolla ecuaciones a partir de ellas, que resuelve a través del Método de Newton-Raphson. Pero, aunque interesante, esta simulación está limitada por el modelo obtenido, que es el ajuste polinómico de la curva característica de la pila de combustible, lo que resulta limitado para simular los transitorios de la pila.

Ordóñez [34] desarrolla un simulador de pila de combustible DMFC (pila de combustible de metanol directo) a partir de un DSP que envía a un convertidor DC/DC la referencia de tensión obtenida por un modelo dinámico simulado de pila de combustible, lo que hace que sea un método especialmente apto para la investigación de convertidores para pilas de combustible ya que permite su experimentación sin la presencia de la pila de combustible. El modelo que utiliza es eléctrico y el cálculo de parámetros se realiza a través del ensayo de interrupción de corriente, que es un método poco preciso debido a la dificultad de procesado de los datos experimentales.

Schuphach [35] realiza una plataforma de ensayos a partir de un motor de inducción que actúa como carga conectado a través del eje con el motor a ensayar. Este motor a controlar recibe su alimentación del sistema a estudiar (pila de combustible, baterías, etc.).

Timmermans [36] desarrolla una plataforma de ensayo en la que simula la transmisión del vehículo con un motor eléctrico con su convertidor. De los sistemas de propulsión, el secundario es real, mientras que el primario es simulado. La conexión mecánica de los sistemas de propulsión con la transmisión se realiza a través de un motor eléctrico y su controlador.

Capítulo 4

Modelado de la batería

4.1 Introducción

En este capítulo se presenta el procedimiento de obtención del modelo de la batería, la validación del mismo mediante su comparación con resultados obtenidos por otros autores y la simulación del modelo en Matlab/Simulink. Como se ha comentado con anterioridad, la batería es un sistema electroquímico, por lo que el modelado se puede realizar bajo distintas perspectivas. En esta tesis de master se aborda el modelado eléctrico de la batería, a través de un circuito equivalente cuyos elementos representan los fenómenos presentes en la batería. Los parámetros del circuito equivalente se calculan tras realizar ensayos de espectroscopia sobre la batería, aunque también se presentan otros ensayos a partir de los que se pueden calcular. Todo el trabajo presentado en este capítulo se ha realizado sobre una batería de plomo ácido, pero la metodología puede ser aplicada a otras tecnologías de baterías, como níquel y litio.

4.2 Características de la batería a ensayo

Las baterías disponibles para la realización de esta tesis de master son dos módulos de baterías de plomo-ácido de Tudor-Exide, modelo Maxxima. Sus características se muestran en la Tabla 4.I.

Tabla 4.I: Características de la batería Orbital de Tudor-Exide

Fuente: Tudor-Exide

Longitud	260 mm
Anchura	173 mm
Altura	207 mm
Peso	17.5 kg
Tensión por módulo	12 V
Capacidad nominal	
(C 5 h)	45 Ah
(C 20 h)	50 Ah
Número de ciclos	
2.5 % DoD	>200000
17.5 % DoD	>3000
Corriente máxima	1000 A (30 s)

El modelo Maxxima posee una potencia específica superior a otros modelos de plomo-ácido, lo que es debido a varias razones, entre las que se encuentra la configuración cilíndrica de las celdas, que mantiene una correcta presión interna en la batería y evita la deformación de las celdas durante los procesos de carga/descarga, lo que la hace especialmente apta para suministrar puntas de corriente. Además, presenta canales de ventilación entre celdas, evitando el sobrecalentamiento de la batería.

4.3 Ecuaciones que gobiernan el funcionamiento de las baterías

4.3.1. Modelo eléctrico

Al igual que en el caso del modelo de la pila de combustible, el modelo desarrollado es de naturaleza eléctrica, formado por componentes resistivos, capacitivos e inductivos. También como en el caso de las pilas de combustible se produce una conversión de energía química en energía eléctrica [37].

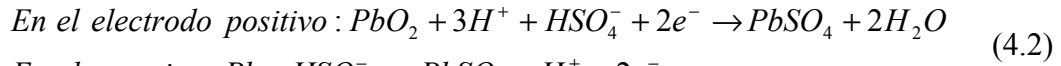
La diferencia fundamental con las pilas de combustible es la procedencia de los reactivos presentes en la reacción química. Como veíamos en el capítulo anterior, las pilas de combustible obtenían los reactivos externamente, de depósitos de hidrógeno y del aire (para el oxígeno). En cambio, en las baterías los reactivos no se obtienen del exterior, sino que están contenidos en la batería. Por ello, los fenómenos

presentes en la batería son diferentes, como por ejemplo, la carga y la descarga. La cantidad de energía que se puede convertir en energía eléctrica (4.1) es:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E_0 \quad (4.1)$$

Siendo n el número de cargas electrónicas intercambiadas, F la constante de Faraday y E_0 la tensión de equilibrio de la batería. Esta tensión de equilibrio viene determinada por el punto en el que las reacciones de carga y descarga son igualmente rápidas. El signo negativo de la ecuación indica que el incremento de energía eléctrica se obtiene con la pérdida de energía por parte del sistema.

Las reacciones químicas (4.2) que se producen en una batería de plomo ácido durante la descarga son:



En estas ecuaciones se plasma que durante la descarga los materiales activos de la batería (dióxido de plomo en el ánodo y plomo en el cátodo) reaccionan con el ácido sulfúrico del electrolito para formar sulfato de plomo y agua. Durante la recarga, el sulfato de plomo presente en ambos electrodos se convierte en dióxido de plomo en el cátodo y plomo en el ánodo, mientras que los iones de sulfato vuelven al electrolito para formar ácido sulfúrico.

Siguiendo la analogía con las pilas de combustible, al ser las baterías un sistema electroquímico, también cumplen la ecuación de Nerst (4.3).

$$E_0 = E_{0s} + \frac{RT}{nF} \cdot \sum \ln[(a_i)^{j_i}] \quad (4.3)$$

Siendo E_{0s} la tensión en condiciones estándar, R la constante de los gases ideales, j_i el número de equivalentes que participan en la reacción y a_i (mol/dm³) la concentración efectiva.

La tensión en bornes de la batería se puede expresar en función de la corriente (4.4).

$$E - E_0 = \frac{RT}{\alpha F} \cdot \ln(i) - \frac{RT}{\alpha F} \cdot \ln(i_0) \quad (4.4)$$

Siendo E_0 la tensión de equilibrio, α el factor de transferencia, i la densidad de corriente e i_0 la densidad de corriente de intercambio. Esta densidad de corriente de intercambio es la densidad de corriente presente durante la tensión a circuito abierto

o a la tensión de equilibrio. La densidad de corriente de intercambio es un parámetro indicativo de la cinética de la reacción, ya que, por ejemplo, elevados valores de i_0 indican que la tensión de equilibrio es muy estable, mientras que pequeños valores indican que la reacción puede polarizarse rápidamente incluso con pequeños valores de densidad de corriente. La ecuación (4.4) se puede escribir como ecuación de Tafel (4.5), representada en la Figura 4.1:

$$E - E_0 = a + b \log(i) \quad (4.5)$$

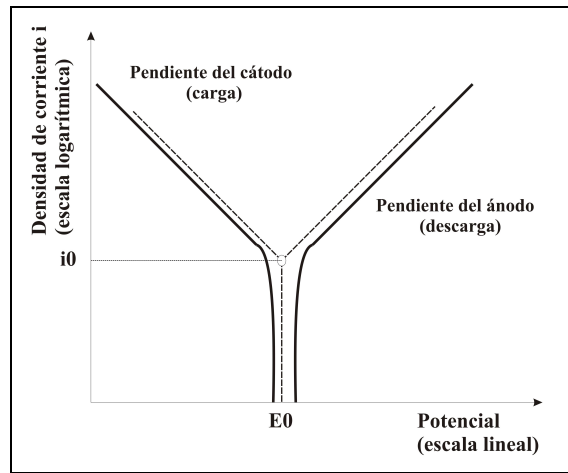


Figura 4.1: Curva de Tafel

Otra de las relaciones que deben cumplir todas las baterías es la ecuación de Peukert [38], que relaciona las corrientes y tiempos de descarga con (4.6).

$$I^n \cdot t = \text{constante} \quad (4.6)$$

$$C_1 \cdot I_1^{n-1} = C_2 \cdot I_2^{n-1}$$

Siendo I la corriente de descarga, t el tiempo de descarga y n el coeficiente de Peukert, que varía según la tecnología de la batería, siendo 1.08 para la batería en estudio (el valor ideal del coeficiente es 1). Conociendo la relación entre la capacidad, la corriente de descarga y el tiempo, la ecuación de Peukert también se puede representar en función de la capacidad y la corriente de descarga. La ecuación de Peukert está formada por dos variables: capacidad y corriente o corriente y tiempo. Esto es debido a que, por ejemplo, no basta con especificar la capacidad en A·h de la batería, sino que es necesario conocer la intensidad de descarga con la que se ha calculado.

Para la obtención del modelo eléctrico de la batería, se toma como base el circuito equivalente mostrado en la Figura 4.2.

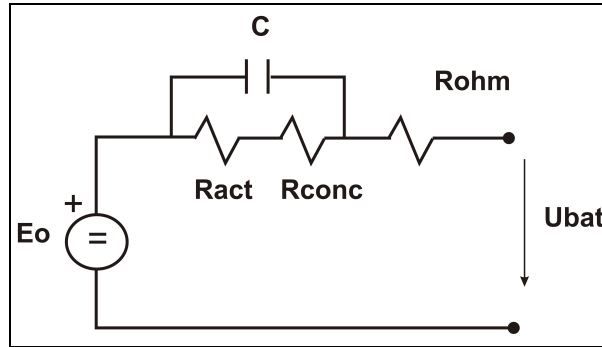


Figura 4.2: Circuito equivalente de la batería

El modelo seleccionado está formado por una fuente de tensión cuyo valor es la tensión interna de la batería. Los elementos resistivos del modelo representan los fenómenos de activación, concentración y resistencia interna de la batería.

La caída de tensión óhmica es función de la corriente (4.7) y refleja la caída de tensión debida a la resistencia por contacto de la batería.

$$\Delta V_{ohm} = R_{ohm} \cdot I \quad (4.7)$$

La sobre tensión por activación (4.8) es función de la corriente, el coeficiente de transferencia α y la temperatura y es debida a la lentitud en la cinética de las reacciones y se produce tanto en el ánodo como en el cátodo.

$$\Delta V_{act} = a + b \log(i); \quad a = \frac{-2.3RT}{\alpha F} \cdot \log(i_0); \quad b = \frac{-2.3RT}{\alpha F} \quad (4.8)$$

Otro fenómeno que debe tenerse en cuenta si se desea obtener un modelo dinámico, la carga que se acumula en la separación entre los electrodos y el electrolito. La carga se acumula en un área de pequeño espesor, como se representa en la Figura 4.3, pero considerable longitud (comparado con el espesor), lo que se puede representar como un condensador cuya capacidad es variable con la corriente y la superficie del condensador.

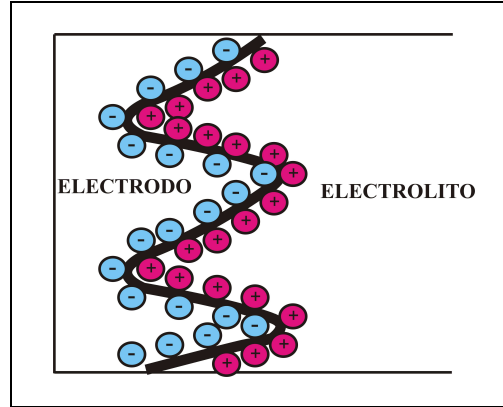


Figura 4.3: Condensador de doble capa

mientras que la caída de tensión por concentración (4.9) es función de la temperatura, la actividad a_0 , la actividad en la superficie del electrodo (a) y el número de electrones z y es debida a .

$$\Delta V_{conc} = -\frac{RT}{\alpha F} \cdot \ln \left[\frac{a}{a_0} \right] \quad (4.9)$$

Por lo tanto, la tensión en bornes de la batería será (4.10):

$$E = E_0 - \Delta V_{ohm} - \Delta V_{act} - \Delta V_{conc} \quad (4.10)$$

4.3.2. Cálculo del estado de carga

Como se explicó en el Estado del Arte, el cálculo del estado de carga de una batería no es trivial y todavía sigue siendo motivo de investigación. En este trabajo se presentan dos métodos diferentes para el cálculo del estado de carga, dependiendo del punto de operación de la batería.

El estado de carga (“State-of-Charge”, *SoC*) es linealmente dependiente de la tensión a circuito abierto de la batería (“open circuit voltage”, *OCV*). La ventaja de este método es su sencillez, pero presenta un grave inconveniente, que es el tiempo de reposo que debe respetarse antes de medir la tensión a circuito abierto. Este tiempo de reposo es necesario para permitir la difusión de la carga desde la superficie de los electrodos hacia el interior. Por lo tanto, hasta que no se alcanza la tensión de equilibrio no se debe medir la tensión a circuito abierto ya que el *SoC* calculado sería erróneo.

Dependiendo de la aplicación de la batería, puede ser, o no, viable esperar un intervalo de tiempo (puede llegar a 1 hora) para medir la *OCV*. En la aplicación para la que se va a utilizar estas baterías, que será vehicular, no es viable ya que es necesario conocer el *SoC* de la batería en cada instante de tiempo, sin forzar la detención del vehículo para llevar a cabo la medida de la *OCV*.

Cuando forma parte del sistema de propulsión de un vehículo, su única aplicación posible es la medida del *SoC* en el momento de arranque del vehículo, siendo necesario otro método para el cálculo del *SoC* durante el funcionamiento del vehículo.

Para la batería en estudio, esta relación se muestra en la Figura 4.4, que corresponde a (4.12).

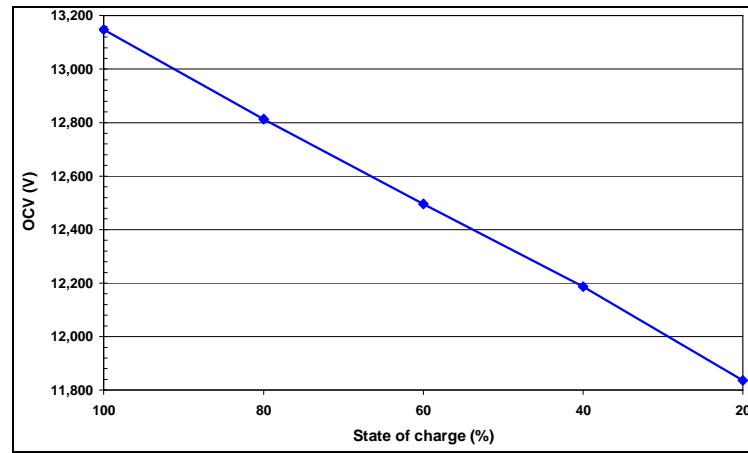


Figura 4.4: Relación entre el *SoC* y *OCV*

$$SoC (\%) = 60.976 \cdot OCV (V) - 701.71 \quad (4.12)$$

El otro método para el cálculo del *SoC*, aplicado durante el funcionamiento del vehículo, es la integración de la corriente de la batería (4.13).

$$SoC_t (\%) = SoC_{t-1} \pm \frac{\eta}{C_n} \cdot \int_{t-1}^t I(t) dt \cdot 100 \quad (4.13)$$

El cálculo se realiza cada cierto intervalo de tiempo, partiendo del valor obtenido en el intervalo anterior. La ecuación varía según el proceso sea de carga o descarga debido al cambio en el signo de la corriente (se adopta el convenio de considerar la corriente positiva en descarga y negativa en carga) y al cambio en el rendimiento en amperios·hora.

Se incluye un término de rendimiento en amperios-hora debido a que no toda la energía suministrada a la batería se invierte en cargar la batería, ya que también se invierte en irreversibilidades y en gasificación si, por ejemplo, la batería está siendo sobrecargada. Este rendimiento de carga varía según el estado de carga, siendo más elevado para bajos *SoC* y menor para elevados *SoC*'s.

El caso más sencillo es el proceso de descarga, en el que se puede suponer un rendimiento unidad debido a que la batería no presenta oposición a ser descargada, independientemente de su estado de carga.

Por el contrario, el rendimiento de carga es sensible al estado de carga de la batería. Esto es debido a que la batería solicitará elevadas corrientes de carga durante bajos *SoC*, pero irá disminuyendo la corriente solicitada a medida que se incrementa el *SoC*. Es decir, presenta mayor oposición a ser cargada al acercarse el *SoC* al 100%. Para las baterías de plomo ácido se suele utilizar un perfil lineal a dos tramos para el rendimiento de carga, tal y como se muestra en Figura 4.5.

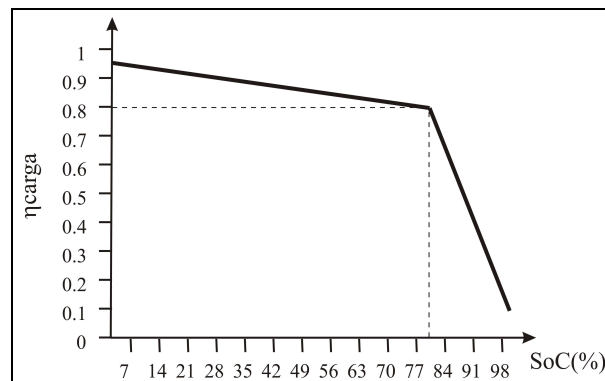


Figura 4.5: Rendimiento de carga de la batería

4.4. Métodos de obtención de los parámetros R y C del modelo

4.4.1. Interrupción de corriente

El ensayo de interrupción de corriente consiste en interrumpir la corriente bruscamente durante el funcionamiento de la pila de combustible y estudiar el transitorio de tensión en el instante de la interrupción de corriente. En el instante en que la corriente se anula, la tensión tiene un primer tramo de la evolución lineal seguida por otro tramo no lineal. El tramo lineal coincide con la caída de tensión óhmica y el no lineal con la caída de tensión por activación. Conociendo el punto de separación entre tramos y la corriente es posible obtener la resistencia óhmica, la resistencia de activación y el valor del condensador.

Éste es un método viable para calcular los parámetros del modelo de la batería, pero presenta alguna limitación.

La dificultad en realizar un modelo en el dominio del tiempo radica en identificar correctamente el punto en el que la evolución de la tensión deja de ser lineal para pasar a ser no lineal. Este es un problema que no se presenta con un modelo en el dominio de la frecuencia ya que hay software específico (ZView) que procesa los datos experimentales.

Por ello y tras la realización del modelo de pila de combustible con este método y observando que era menos preciso que el de espectroscopia, se decide no realizar ensayos de interrupción a la batería.

4.4.2. Espectroscopia de la impedancia (“Electrical impedance spectroscopy”, EIS)

La espectroscopia de la impedancia es un método experimental en el dominio de la frecuencia que puede ser utilizado para caracterizar los sistemas electroquímicos, como la batería. Este método consiste en superponer una señal de corriente alterna de pequeña amplitud a la señal de corriente continua de la batería. Si la señal que se superpone es de tensión, se llama modo potencioestático, mientras que si la señal superpuesta es de corriente se llama modo galvanostático. Ya se desarrolle el ensayo en uno u otro modo, se monitoriza la tensión (en el modo galvanostático) o corriente (en el modo potencioestático) resultante, que dividida entre la señal de corriente alterna que se superpone inicialmente, permite calcular la impedancia del sistema bajo estudio **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

4.4.2.1. Procedimiento experimental

Para realizar el ensayo, como en el caso de la pila de combustible, se elige el modo galvanostático, ya que es más sencillo controlar la corriente que la tensión en la batería. Los ensayos se realizan durante los ciclos de carga y descarga de la batería, para obtener el modelo de la batería en las condiciones de operación reales. Los ensayos se realizan sobre un mismo módulo de baterías, debido a que las diferencias en la fabricación pueden influir en el valor de los parámetros.

Para ello, se superpone a la corriente continua (DC) de operación de la batería una señal de corriente alterna (AC) de forma que la perturbación en tensión alterna resultante sea igual o inferior a 10 mV [40], lo que sucede para valores de corriente AC del 5% de la corriente DC. La señal de corriente alterna que se superpone al nivel de continua es de frecuencia variable, para permitir realizar un barrido en el intervalo de frecuencia deseado. La elección del intervalo de frecuencia viene condicionada por los fenómenos que se quieran reflejar con el modelo y el tiempo de ensayo.

Los fenómenos reflejados en la espectroscopia de la impedancia son el transporte de masa, el transporte de carga, el condensador de doble capa y la inductancia. El límite inferior de la frecuencia viene determinado por el transporte de masa, que se manifiesta entre los Hz y los mHz o μ Hz, mientras que el límite superior viene determinado por el efecto inductivo, visible a partir de los kHz.

En principio, lo deseable es que el modelo abarque el intervalo más amplio de frecuencia, es decir, desde los μ Hz hasta los kHz. Pero es en este punto en el que el tiempo del ensayo restringe la elección. Esto es debido a que la duración del ensayo no debe ser elevada para evitar que las condiciones de ensayo (especialmente el *SoC*) varíen entre el comienzo y final del ensayo. Esta variación no deseable de las condiciones de ensayo se produce si el límite inferior de la frecuencia es de mHz o μ Hz, ya que se necesitarían horas para realizar el ensayo. Por ello, se elige 0.1 Hz como el límite inferior, ya que la duración por ensayo no supera los 15 minutos. Para el límite superior, los resultados preliminares sufrían distorsión a frecuencias superiores a 6 kHz, por ello se limita la frecuencia máxima a 6 kHz.

Se realizan ensayos variando el estado de carga de la batería, la corriente de operación DC y el proceso (carga o descarga). Los estados de carga seleccionados van del 40% al 90%, que es adecuado ya que el estado de carga se mantiene en un margen que no reduce la vida de la batería, al no presentar un *SoC* excesivamente bajo (producen sulfatación en los electrodos) ni excesivamente alto (produce sobrecarga).

Los niveles de corriente DC se eligen entre 2.5 A y 20 A, de forma que el intervalo de corriente es amplio. En realidad la batería puede suministrar o aceptar más de 20 A, pero realizar el ensayo a más de 20 A provoca que la variación de *SoC* durante el ensayo sea de más del 10%, por lo que se considera que las condiciones se han modificado en exceso y que los resultados no son válidos para el *SoC* inicial del ensayo. Por lo tanto, las variables a modificar durante los ensayos son:

- Proceso: carga y descarga.
- *SoC*: 40 %, 50%, 60%, 70%, 80% y 90%.
- I_{dc} : 2.5 A, 5 A, 10 A y 20 A.

Para realizar los ensayos de espectroscopia se utiliza el siguiente equipo, cuya conexión se muestra en la Figura 4.6 y que corresponde a la Figura 4.7:

- Analizador de impedancia Solartron 1260.
- Carga electrónica Chroma 63201: 80 V, 300 A.
- Fuente de tensión Sorensen DC20-150E: 20 V, 150 A.
- Ordenador.
- Sensor de corriente LEM LA 305-S.
- Fuente de tensión a ± 15 V para el sensor.
- Batería VRLA de Tudor Exide: 12 V, 50 Ah.

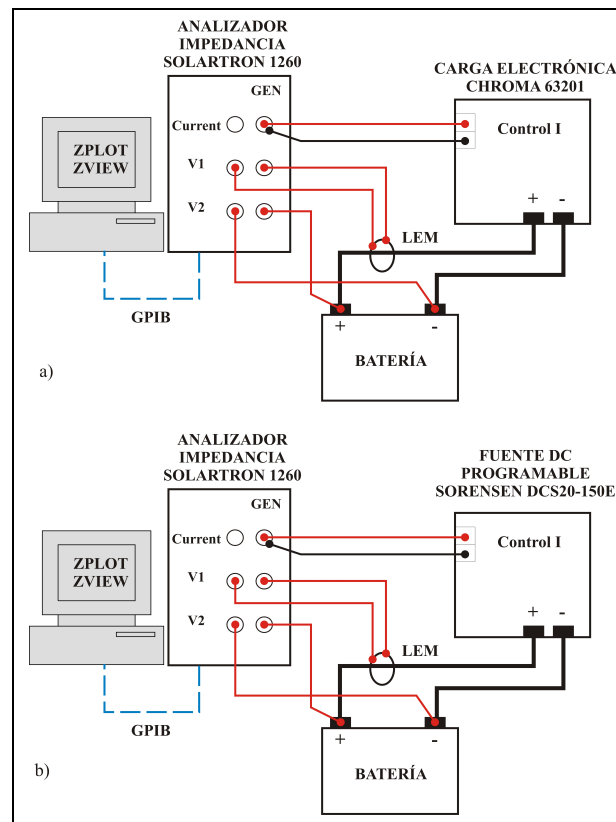


Figura 4.6: Esquema conexión de equipos para a) descarga b) carga



Figura 4.7: Fotografía del ensayo de espectroscopia

4.4.2.2. Resultados

A continuación se muestran los resultados obtenidos mediante ZView, que ajusta los valores obtenidos durante los ensayos de espectroscopia al circuito equivalente

definido por el usuario del programa. El propio programa indica el error cometido durante el ajuste de parámetros, por lo que aquel circuito que menos error cometa en el ajuste es el elegido.

A continuación se muestran los resultados para el proceso de carga a 40% del *SoC* en forma de diagrama de Nyquist en la Figura 4.8 y diagramas de Bode en la Figura 4.12.

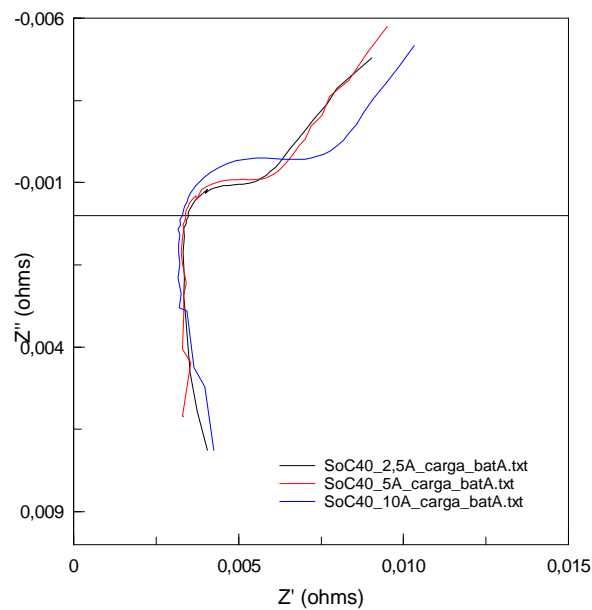


Figura 4.8: Diagrama de Nyquist para carga al 40% del *SoC*

En la Figura 4.8 se representa la variación de la impedancia con la frecuencia. En el eje de abscisas se representa la parte real de la impedancia, que se designa con Z' , mientras que en el eje de ordenadas se representa la parte imaginaria de la impedancia y se identifica con Z'' . En este tipo de representación es común situar los valores negativos de Z'' en la parte superior del eje y los positivos en la parte inferior. La frecuencia es mínima para el valor máximo de Z' registrado y va aumentando según disminuye Z' .

En la Figura 4.8 se puede observar que el comportamiento de la batería varía de capacitivo a inductivo en la intersección con el eje de abscisas, siendo capacitivo para valores negativos de Z'' e inductivo para valores positivos. El punto de corte de la impedancia con el eje de abscisas sucede a una frecuencia determinada denominada frecuencia de resonancia. Esta frecuencia de resonancia también es visible en la Figura 4.12, ya que es aquella frecuencia para la que la parte inductiva y capacitiva de la batería se igualan, provocando que el ángulo θ valga cero, lo que implica que el único componente del circuito es resistivo.

En la Figura 4.9 se muestran las frecuencias significativas, que son la frecuencia de resonancia y también la frecuencia de corte. Se llama frecuencia de corte a aquella frecuencia para la que la parte imaginaria de la impedancia capacitiva es máxima.

La zona de arco de circunferencia del diagrama de Nyquist de la Figura 4.8 es tanto capacitiva como resistiva y representa al condensador de doble capa que se forma entre un electrodo y el electrolito. Al irse reduciendo la frecuencia, la evolución de la impedancia podría parecer lineal, reflejando los fenómenos de transporte de masa. Pero en realidad, la zona circunferencial y la lineal son realmente dos circunferencias en vez de una, ya que se produce el efecto de condensador de doble capa en ambos electrodos, lo que queda reflejado en el diagrama de Nyquist con dos circunferencias. La segunda circunferencia no es visible a simple vista debido al límite inferior de frecuencia elegido, pero si los ensayos se hiciesen con un límite inferior menor, sería visible.

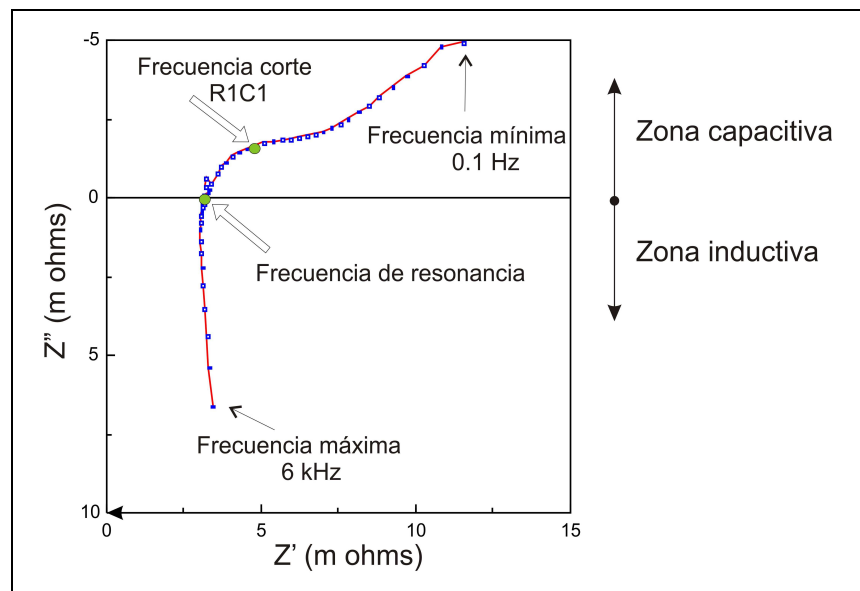


Figura 4.9: Frecuencias significativas

La frecuencia de resonancia y la frecuencia de corte varían según el estado de carga de la batería, de forma que se incrementa para bajos *SoC*'s y se reduce para elevados *SoC*'s, como se muestra en la Figura 4.10 y Figura 4.11.

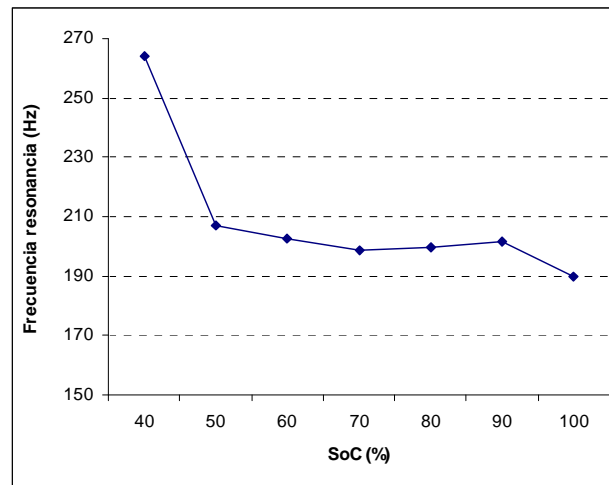


Figura 4.10: Evolución de la frecuencia de resonancia con el SoC

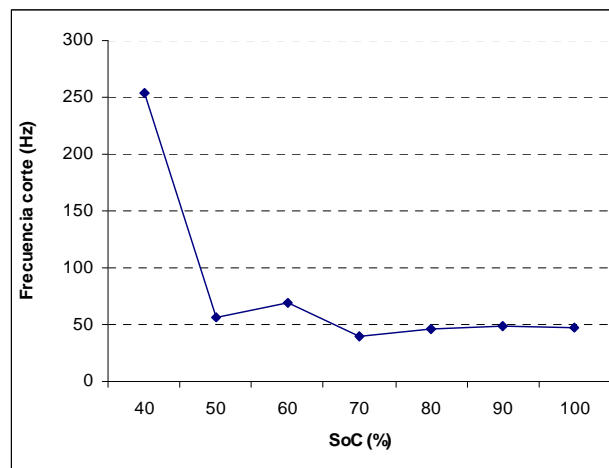


Figura 4.11: Evolución de la frecuencia de corte con el SoC

Con valores de Z'' positivos, se observa la zona inductiva de la batería, en la que la evolución de la impedancia es prácticamente lineal. En teoría, esta zona lineal debería ser una recta totalmente vertical, en cambio, en los resultados experimentales se observa que la recta tiene una cierta pendiente. Esto es debido al efecto pelicular por la limitada penetración de la corriente alterna en los conductores del sistema. Esta profundidad de penetración de la corriente en los conductores depende de las propiedades del material, en particular de la inversa de la raíz de la conductividad, y de la inversa de la raíz de la frecuencia [41].

En los diagramas de Bode de la Figura 4.12 que proporciona ZView se observa la evolución del módulo y desfase de la impedancia con la frecuencia. La utilidad de estas gráficas estriba en la sencillez en la determinación de la frecuencia de

resonancia con la el diagrama de Bode del desfase y en el módulo de la impedancia con el diagrama de Bode del módulo.

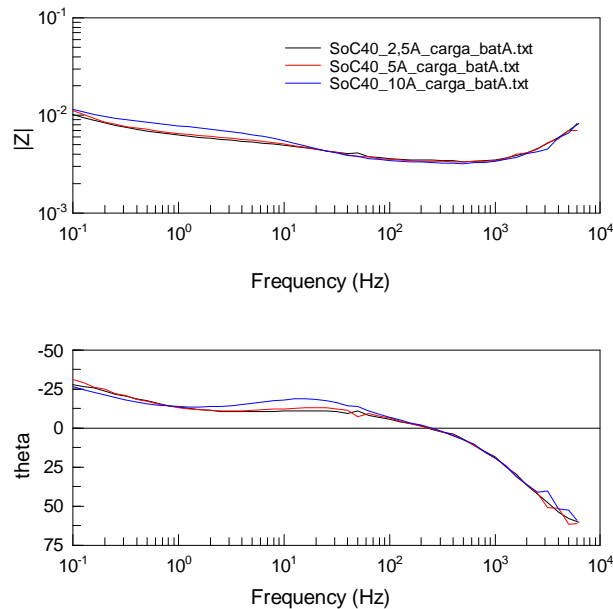


Figura 4.12: Diagramas de Bode para la carga al 40% de SoC

Los resultados obtenidos en ambos tipos de diagrama son congruentes con otros trabajos publicados [18], aunque en realidad no son comparables debido a que dependiendo de la tecnología, capacidad y tensión de la batería los valores de impedancia pueden sufrir importantes variaciones. Es por ello, que se hace necesaria la definición de un sistema universal para la batería que permita la comparación con resultados de otros autores.

Para cada una de las curvas del diagrama de Nyquist y de Bode se extrae un circuito equivalente con la ayuda del software ZView. En la Figura 4.13 se muestra uno de los circuitos equivalentes obtenidos para la carga de la batería a 5 A para 40% de *SoC*.

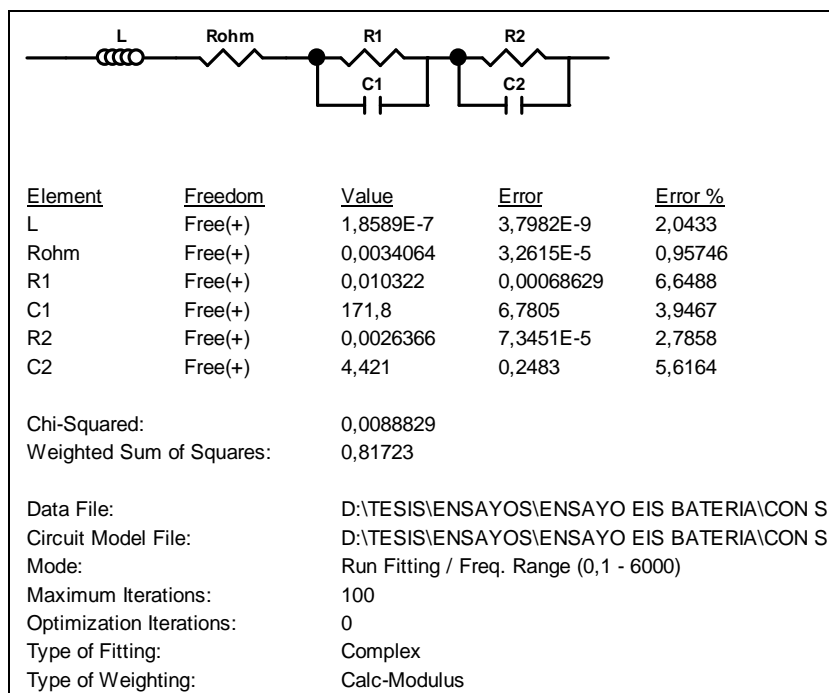


Figura 4.13: Circuito equivalente obtenido mediante ZView

Como se ha mencionado anteriormente, el circuito equivalente es más complejo que el teórico, incluyendo una red RC más para representar los fenómenos de ambos electrodos, aunque es una práctica extendida despreciar la segunda red RC debido a su inferior constante de tiempo.

Tras realizar todos los ensayos en carga, se obtienen las ecuaciones que relacionan cada uno de los parámetros del circuito (L , R_{ohm} , R_1 , C_1 , R_2 , C_2) con las variables corriente y estado de carga. Para ello, se utiliza el software Statgraphics, que permite realizar un estudio estadístico de los datos experimentales y permite un ajuste multi variable, de forma que el modelo obtenido quede refrendado estadísticamente. Por ejemplo, en la Figura 4.14 se muestra uno de los análisis realizados en Statgraphics para la resistencia R_2 .

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: R2

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
CONSTANT	0,0101726	0,00420623	2,41845	0,0420
I^2	0,0000319902	0,00000559691	5,71569	0,0004
SOC	-0,000431785	0,000151369	-2,85254	0,0214
SOC^2	0,00000545876	0,00000130864	4,17132	0,0031

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	0,0000755932	3	0,0000251977	52,95	0,0000
Residual	0,00000380678	8	4,75848E-7		
Total (Corr.)	0,0000793999	11			

R-squared = 95,2056 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 93,4076 percent

Standard Error of Est. = 0,000689817

Mean absolute error = 0,00045577

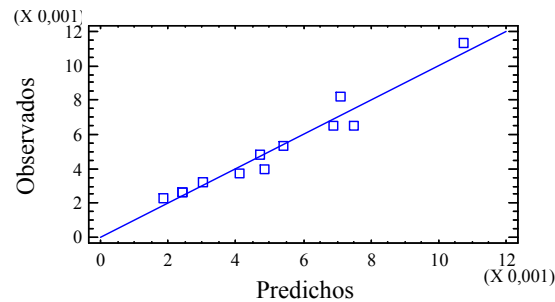
Durbin-Watson statistic = 1,19645

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between R2 and 3 independent variables. The equation of the fitted model is

$$R2 = 0,0101726 + 0,0000319902 \cdot I^2 - 0,000431785 \cdot SOC + 0,00000545876 \cdot SOC^2$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between the variables at the 99% confidence level.

Figura 4.14: Resultados para R_2 con Statgraphics

Realizando un análisis similar para cada uno de los parámetros, se obtiene el siguiente modelo en carga (4.14):

$$L = 1.71539E - 7 + 3.16841E - 10 \cdot SoC$$

$$R_{ohm} = -0.0604613 - 0.000011509 \cdot I + 0.00452224 \cdot SoC - 0.000116969 \cdot SoC^2 + \\ + 0.00000131231 \cdot SoC^3 - 5.39495E - 9 \cdot SoC^4$$

$$R_1 = 0.00058387 + 0.0000266117 \cdot SoC^2 - 7.73265E - 7 \cdot SoC^3 + 6.09632E - 9 \cdot SoC^4$$

$$C_1 = 108.52 - 9.38361 \cdot I + 5.69141 \cdot SoC + 0.457658 \cdot I^2 - 0.0807884 \cdot SoC^2$$

$$R_2 = 0.0101726 + 0.0000319902 \cdot I^2 - 0.000431785 \cdot SoC + 0.00000545876 \cdot SoC^2$$

$$C_2 = 6.13786 - 0.0382233 \cdot I - 0.0693503 \cdot SoC + 0.000704513 \cdot SoC^2$$

En la Figura 4.15 y Figura 4.16 se muestran los ensayos realizados durante la descarga de la batería al 70% del SoC para tres niveles de corriente diferentes.

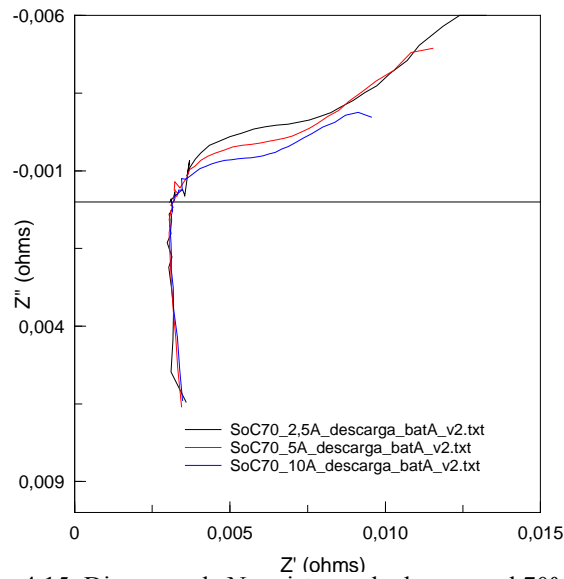
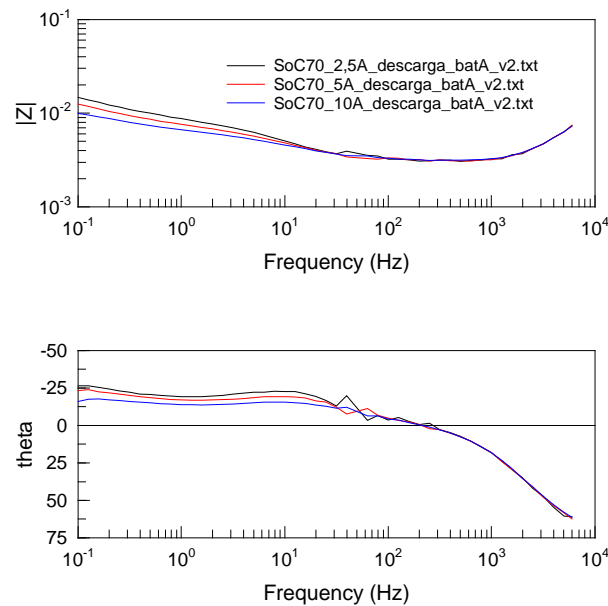
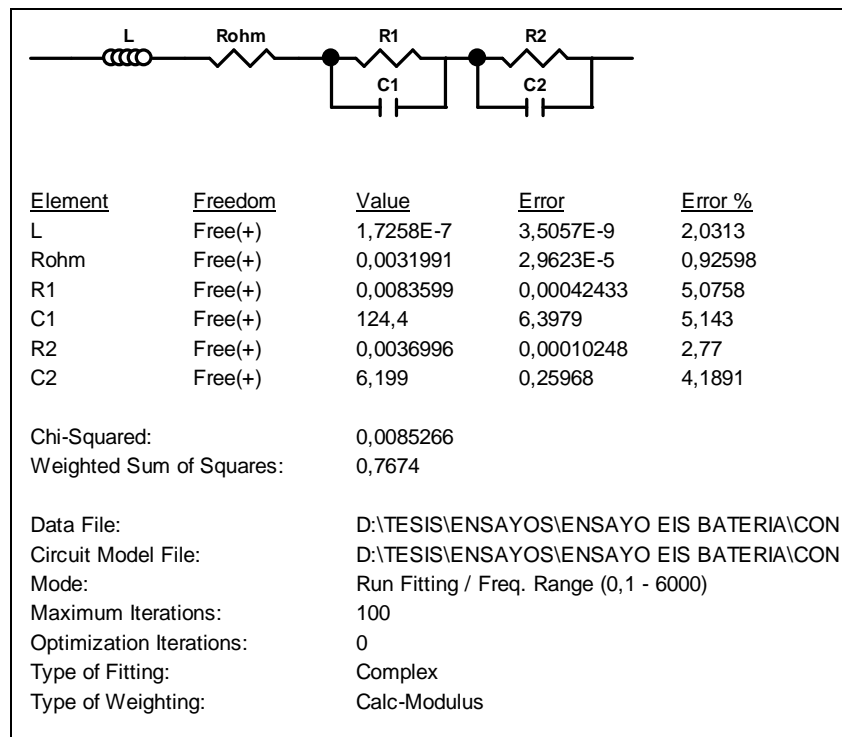


Figura 4.15: Diagrama de Nyquist para la descarga al 70% SoC

Figura 4.16: Diagramas de Bode para la descarga al 70% *SoC*

Para cada una de las curvas de la Figura 4.15 se obtiene un circuito equivalente, como el mostrado en la Figura 4.17 para el caso de descarga a 5 A.

Figura 4.17: Circuito equivalente para descarga a 5A al 70% del *SoC*

Al igual que para el proceso de carga, se obtienen los modelos de los parámetros del circuito equivalente a través del software Statgraphics, obteniendo, como ejemplo, el análisis de la Figura 4.18 para R_2 :

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: R2

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
CONSTANT	0,000930338	0,000546521	1,70229	0,1168
SOC^2	0,00000161046	3,68311E-7	4,37256	0,0011
SOC^3	-1,22758E-8	3,54773E-9	-3,46019	0,0053
I^2	-0,0000715413	0,000023782	-3,00821	0,0119
I^3	0,00000545304	0,0000021792	2,50231	0,0294

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	0,0000155036	4	0,0000038759	32,54	0,0000
Residual	0,0000013103	11	1,19118E-7		
Total (Corr.)	0,0000168139	15			

R-squared = 92,207 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 89,3732 percent

Standard Error of Est. = 0,000345135

Mean absolute error = 0,000233882

Durbin-Watson statistic = 1,39214

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between R2 and 4 independent variables. The equation of the fitted model is

$$R2 = 0,000930338 + 0,00000161046 \cdot \text{SOC}^2 - 1,22758 \cdot 10^{-8} \cdot \text{SOC}^3 - 0,0000715413 \cdot I^2 + 0,00000545304 \cdot I^3$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between the variables at the 99% confidence level.

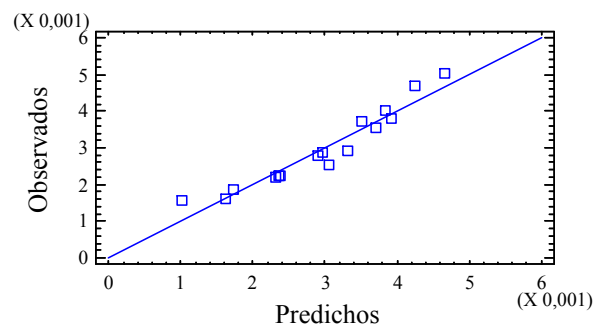


Figura 4.18: Resultados para R_2 en descarga con Statgraphics

Realizando un análisis similar para cada uno de los parámetros del modelo en descarga, se obtienen las siguientes ecuaciones (4.15):

$$L = 1.72649E - 7 - 2.25152E - 11 \cdot SoC$$

$$R_{ohm} = 0.00424972 - 6.13762E - 7 \cdot SoC^2 + 5.68779E - 9 \cdot SoC^3$$

$$R_1 = 0.0130864 - 0.0015145 \cdot I + 0.0000606389 \cdot I^2 - 2.24166E - 7 \cdot SoC^2$$

$$C_1 = 174.131 - 0.0000268226 \cdot SoC^4 - 0.213832 \cdot SoC^2 + 0.429821 \cdot I^2 + 0.00473145 \cdot SoC^3$$

$$R_2 = 0.000930338 + 0.00000161046 \cdot SoC^2 - 1.22758E - 8 \cdot SoC^3 - 0.0000715413 \cdot I^2 + 0.00000545304 \cdot I^3$$

$$C_2 = 5.74373 + 0.0127742 \cdot I^2$$

4.5. Métodos de obtención de E_0

4.5.1. Experimentalmente en función del SoC

La fuente de tensión interna E_0 del circuito equivalente representa la tensión en circuito abierto de la batería después de suficiente tiempo de estabilización, sin tener en cuenta ninguna de las pérdidas de la batería. Como se ha visto al comienzo de este capítulo, la relación entre E_0 y SoC es muy pronunciada.

Esta relación, que se ha mostrado lineal anteriormente, en realidad presenta una cierta histéresis, tal y como lo describen algunos autores [19, 39]. Este fenómeno es debido a la carga superficial en la batería. Cuando la batería está cargada, la carga se acumula en la superficie de los electrodos y debe difundirse por los electrodos. Este proceso de difusión es mucho más lento que el transporte de iones a través del electrolito, por lo que al cargarse la batería, la carga se acumula en la superficie, incrementando la tensión de la batería.

Para calcular la tensión a circuito abierto para la batería estudiada en carga y descarga, se procede en primer lugar a cargar la batería hasta el 100% de SoC . Para ello, se sigue la normativa establecida en la norma UNE-EN 50342-1 [42] por la que en primer lugar se debe cargar la batería a tensión constante de 14.4 V durante 20 h con la corriente limitada a 12.5 A (en nuestro caso), seguido de un proceso de carga a corriente constante de 1.25 A durante 4 h. Con esta metodología de carga se asegura que el estado de carga final es realmente del 100%.

Para calcular la curva de tensión a circuito abierto (E_0) en descarga, se realizan descargas sucesivas a corriente constante de 10 A con un tiempo de reposo entre pulsos de 15 minutos hasta alcanzar el 30 % del SoC , tal y como se muestra en la Tabla 4.II.

Tabla 4.II: Procedimiento de ensayo para calcular E_0 descarga

SoC _{inicial} (%)	Δ SoC (%)	SoC _{final} (%)	Tiempo descarga*
100	5	95	0.25 h
Relajación durante 15 min.			
95	5	90	0.25 h
Relajación durante 15 min.			
90	10	80	0.5 h
Relajación durante 15 min.			
80	10	70	0.5 h
Relajación durante 15 min.			
70	10	60	0.5 h
Relajación durante 15 min.			
60	10	50	0.5 h
Relajación durante 15 min.			
50	10	40	0.5 h
Relajación durante 15 min.			
40	5	35	0.25 h
Relajación durante 15 min.			
35	5	30	0.25 h
Relajación durante 15 min			

* Tiempo de descarga se calcula como: $t = \frac{\Delta SoC(\%) \cdot C_n}{I(A) \cdot 100}$ [horas]

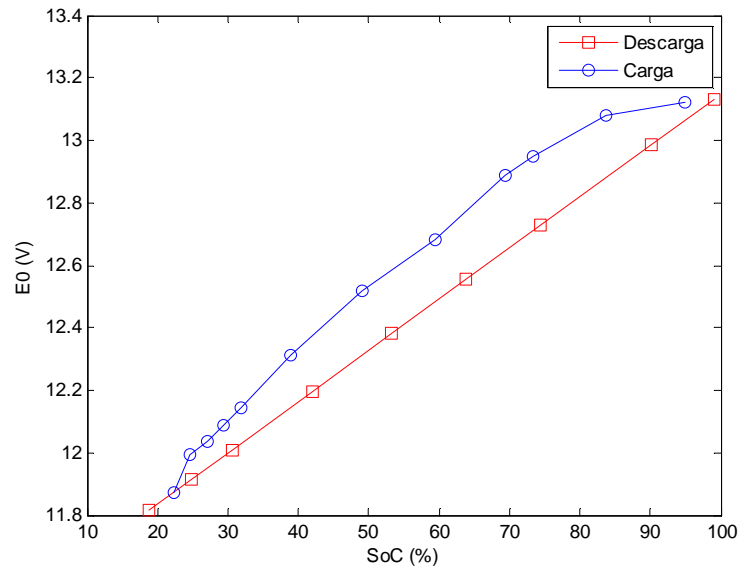
Una vez descargada la batería, se realiza el cálculo de la curva de E_0 en carga realizando cargas sucesivas a corriente variable con una relajación de 45 minutos entre pulsos. La corriente en este caso es decreciente al incrementarse el SoC para evitar sobrepasar la tensión de gasificación de la batería y el tiempo de relajación es superior ya que el proceso de difusión después de una carga es más lento que después de una descarga. Además, se ha tenido en cuenta el rendimiento de carga de la batería, ya que no toda la corriente inyectada en la batería se traduce en un incremento del estado de carga. Para ello, se ha utilizado la Figura 4.5, mostrada anteriormente. El procedimiento de carga se describe en la Tabla 4.III.

Tabla 4.III: Procedimiento ensayo cálculo E_0 carga

SoC _{inicial} (%)	Δ SoC (%)	SoC _{final} (%)	I (A)	η	tiempo descarga* (h)
30	5	35	20	0.89	0.14
Relajación 45 minutos					
35	5	40	20	0.884	0.14
Relajación 45 minutos					
40	10	50	20	0.875	0.285
Relajación 45 minutos					
50	10	60	10	0.856	0.584
Relajación 45 minutos					
60	10	70	5	0.83	1.2
Relajación 45 minutos					
70	10	80	5	0.818	1.22
Relajación 45 minutos					
80	10	90	1	0.8	6.25
Relajación 45 minutos					
90	5	95	0.5	0.45	11.11
Relajación 45 minutos					
95	5	100	0.5	0.275	18.18
Relajación 45 minutos					

* Tiempo de descarga se calcula como: $t = \frac{\Delta \text{SoC}(\%) \cdot C_n}{\eta \cdot I(A) \cdot 100}$ [horas]

La curva de histéresis de E_0 obtenida se muestra en la Figura 4.19.

Figura 4.19: Curva de histéresis de E_0

4.5.2. A partir de la concentración de ácido

Otros autores como Thele [18] y Karden [19] establecen que es insuficiente calcular la tensión a circuito abierto a partir del *SoC* ya que no se tiene en cuenta los gradientes de concentración de ácido sulfúrico en el interior de la batería.

Durante la descarga, el ácido sulfúrico se consume en los poros del material activo de los electrodos y reduce la gravedad específica del electrolito cerca del electrodo, mientras que durante la carga se liberan iones SO_4^{2-} por lo que se incrementa la concentración de ácido cerca del electrodo. Si se prolonga el proceso de carga, la mayor densidad específica del ácido provoca que inicie un movimiento descendente, provocando que la zona inferior de la batería tenga mayor concentración de ácido que la superior. Este problema de estratificación del ácido es más grave en las baterías con electrolito líquido que las selladas con gel, por lo que no es algo crítico a tener en cuenta y se puede obviar.

La ventaja de este método es que la respuesta del modelo para tiempos de simulación largos es mejor, ya que es en el largo plazo (horas) cuando el proceso de difusión es más pronunciado.

El inconveniente de este método son los parámetros constructivos necesarios para obtener la tensión en circuito abierto. Por ejemplo, es necesario conocer la porosidad, ancho de electrodos y del electrolito, que son parámetros que en general conoce el fabricante pero no los usuarios.

4.6. Simulación del modelo

El modelo de la batería se ha implementado en Matlab/Simulink. Para ello, se han introducido las ecuaciones de cada uno de los parámetros del circuito, tanto en carga como en descarga. En cada paso de la simulación se calculan todos los parámetros y mediante interruptores se selecciona el parámetro de carga o descarga, dependiendo del signo de la corriente (positivo en descarga y negativo en carga). En la Figura 4.20 se muestra el nivel superior del modelo, en que se implementan subsistemas para el cálculo de la tensión de la batería y del *SoC*.

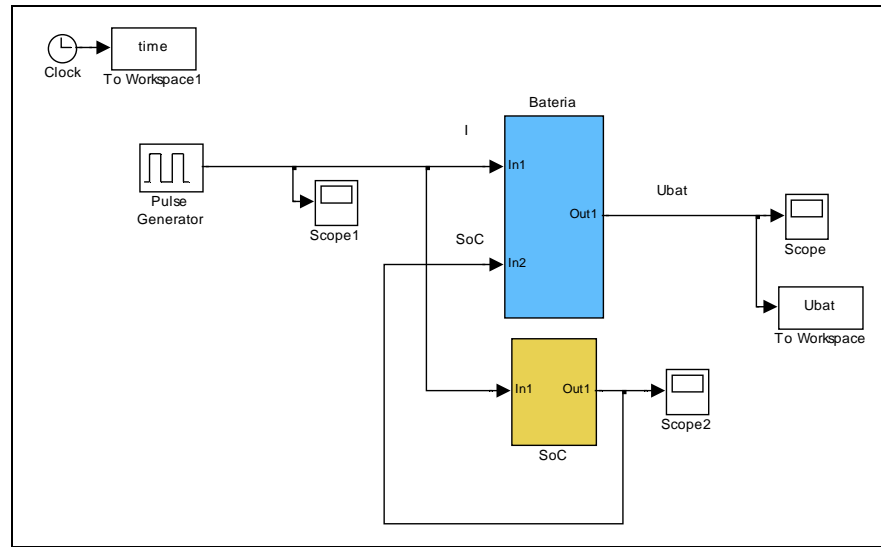


Figura 4.20: Modelo de la batería y SoC en Simulink

En la Figura 4.21 se muestra el cálculo del estado de carga, que se hace con un paso de integración fijo y con una corriente constante para cada paso de integración. El bloque Zero-Order Hold permite mantener el valor de corriente inicial en cada paso de integración constante para todo el intervalo del paso definido. Integer Delay permite memorizar el valor del *SoC* para utilizarlo como punto de partida en el siguiente paso de integración.

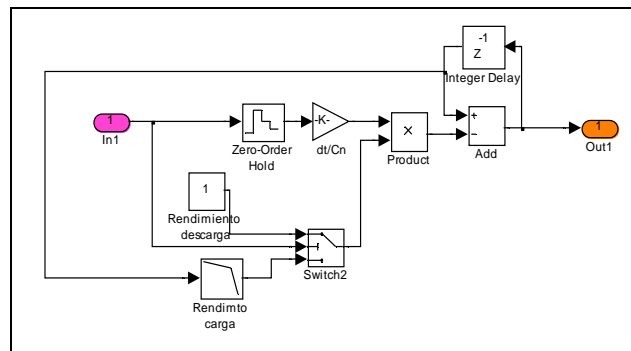


Figura 4.21: Detalle del cálculo de SoC

En la Figura 4.22 se muestra el interior del subsistema de “Batería”, pudiendo diferenciar la caída de tensión debida a cada uno de los fenómenos presentes en la batería. Las entradas al sistema son la corriente y el *SoC*.

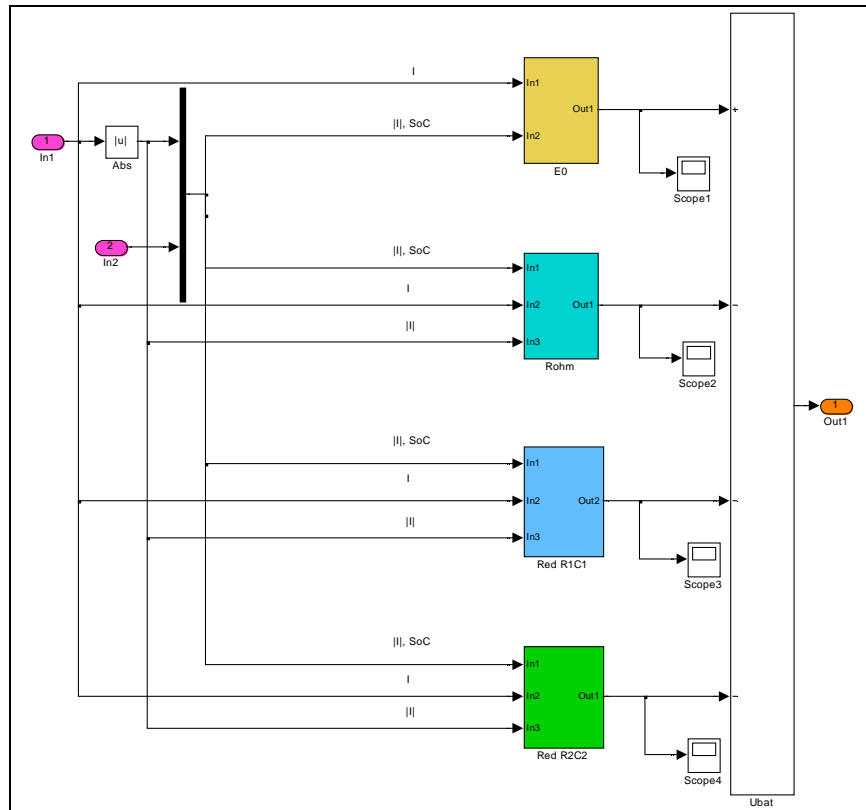


Figura 4.22: Detalle de cálculo de la tensión de la batería

En la Figura 4.23 se representa un detalle del interior del subsistema “Red R1C1”. La entrada dos corresponde a la corriente, que se utiliza como señal de control para los interruptores, de forma que si la corriente es de descarga, el interruptor selecciona el parámetro de descarga, mientras que si la corriente es de carga el interruptor selecciona el valor de carga. Para el cálculo de los parámetros se utiliza el módulo de la corriente ya que no es necesario el signo de la corriente una vez el interruptor ha seleccionado entre parámetros de carga y descarga.

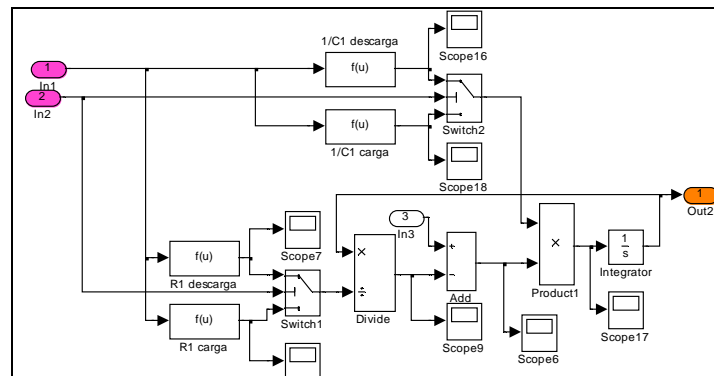


Figura 4.23: Detalle de cálculo de caída de tensión en la red R1C1

Para validar dinámicamente el modelo en descarga, se descarga la batería con un tren de pulsos cuadrados, lo que da lugar a la evolución de la tensión del modelo mostrado en la Figura 4.24.

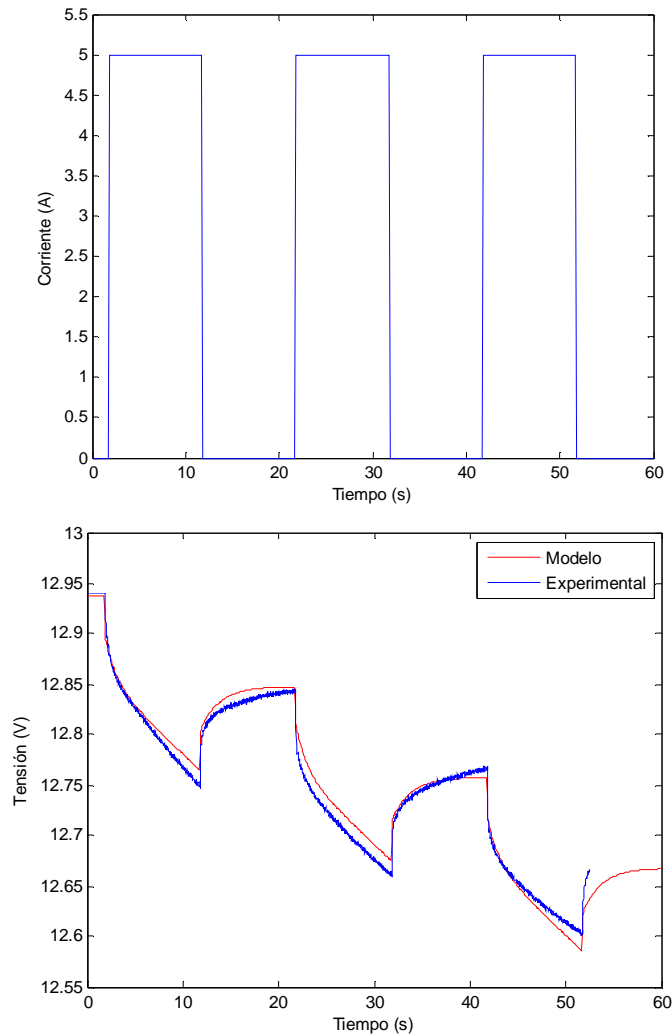


Figura 4.24: Corriente y tensión de la batería modelada

La evolución del *SoC*, tensión de circuito abierto y caídas de tensión de cada uno de los parámetros del circuito equivalente se muestran en la Figura 4.25, Figura 4.26 y Figura 4.27.

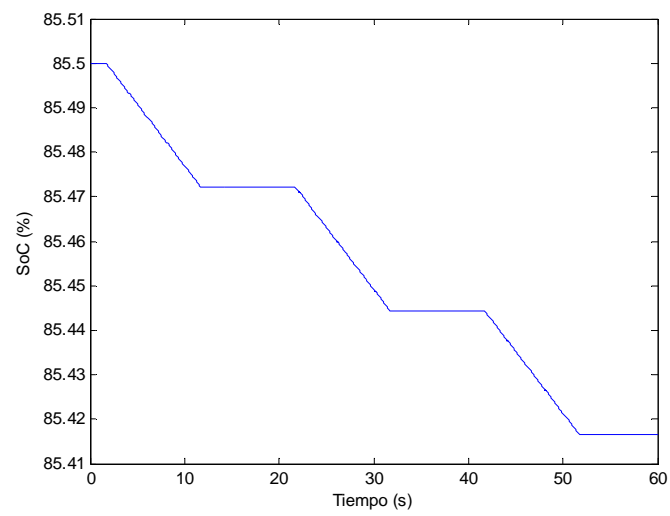


Figura 4.25: SoC durante la simulación

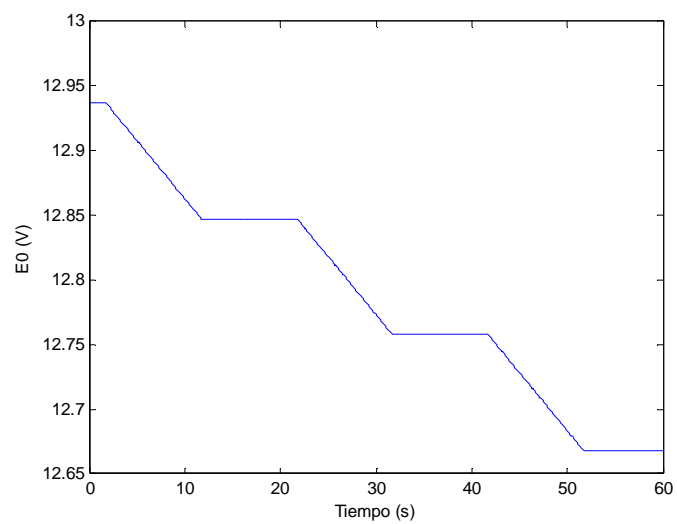


Figura 4.26: Tensión a circuito abierto

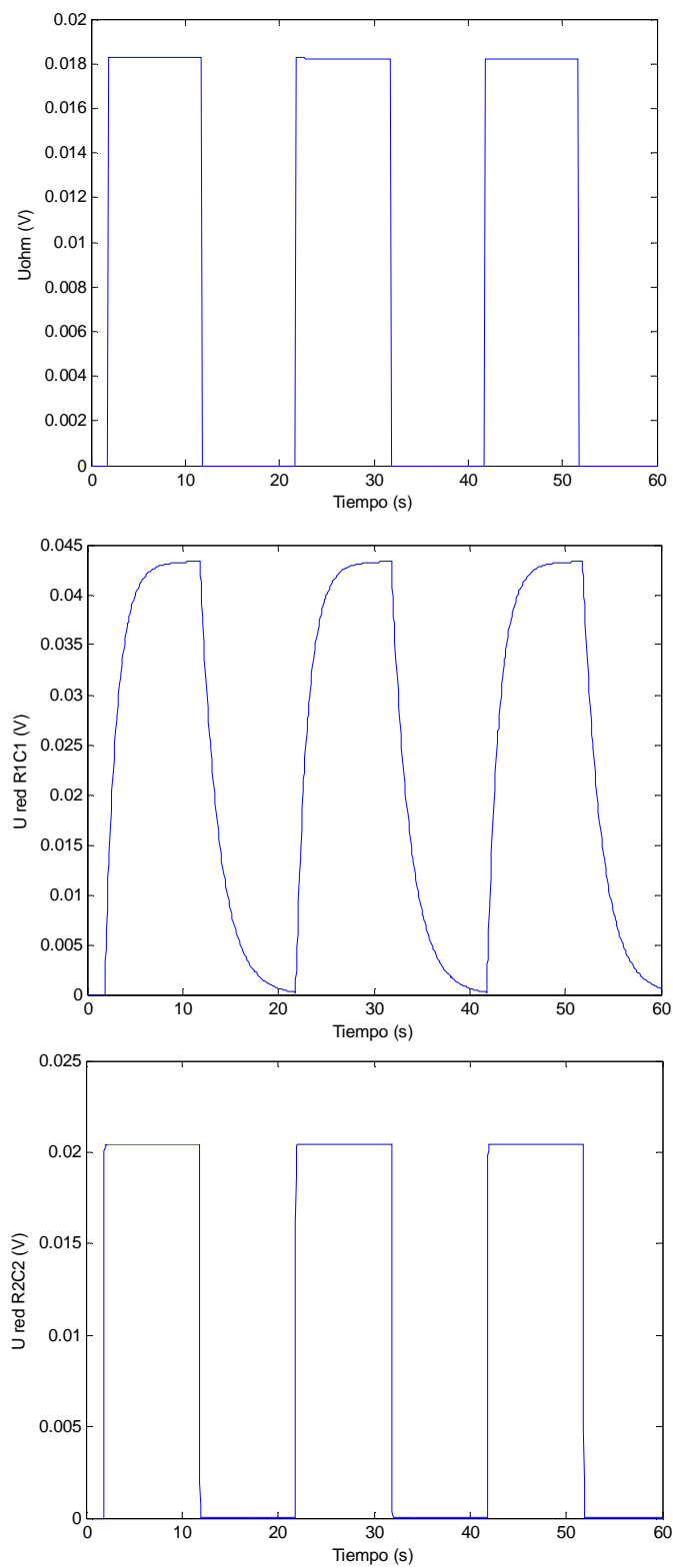


Figura 4.27: Caídas de tensión en la batería

Para validar el modelo en descarga, se descarga la batería con un escalón cuadrado, mostrado en la Figura 4.28, lo que da lugar a la evolución de la tensión del modelo mostrada.

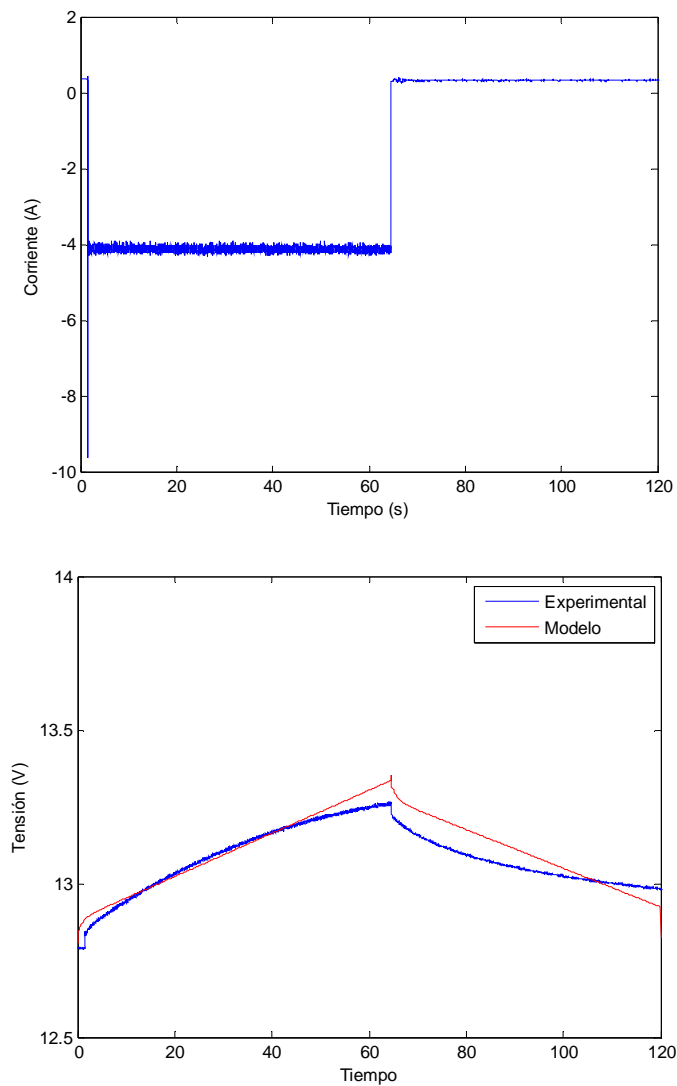


Figura 4.28: Corriente y tensión de carga

Como se puede observar, el modelo alcanza de forma adecuada el valor final en cada tramo del pulso de corriente. La constante de tiempo del modelo es menor, por lo que se alcanza más rápidamente el valor final que en el resultado experimental, lo que era de esperar ya que el modelo no tiene en cuenta los fenómenos de difusión.

En la Figura 4.29 y Figura 4.30 se muestra la evolución del estado de carga y las caídas de tensión en cada uno de los elementos del circuito equivalente.

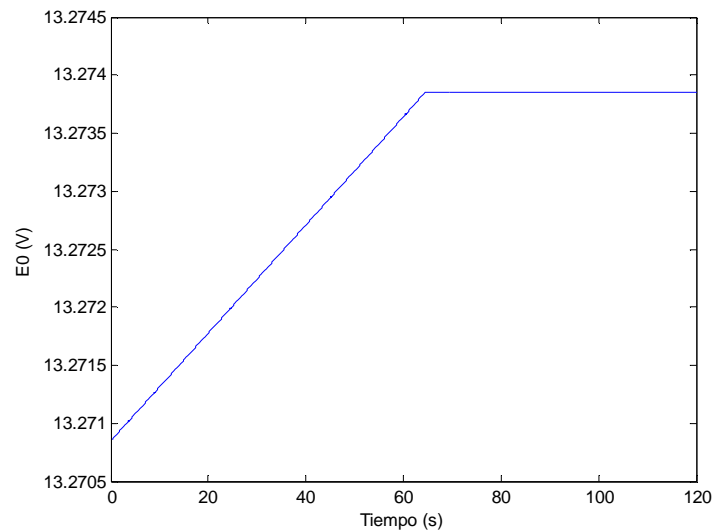


Figura 4.29: Tensión interna de la batería

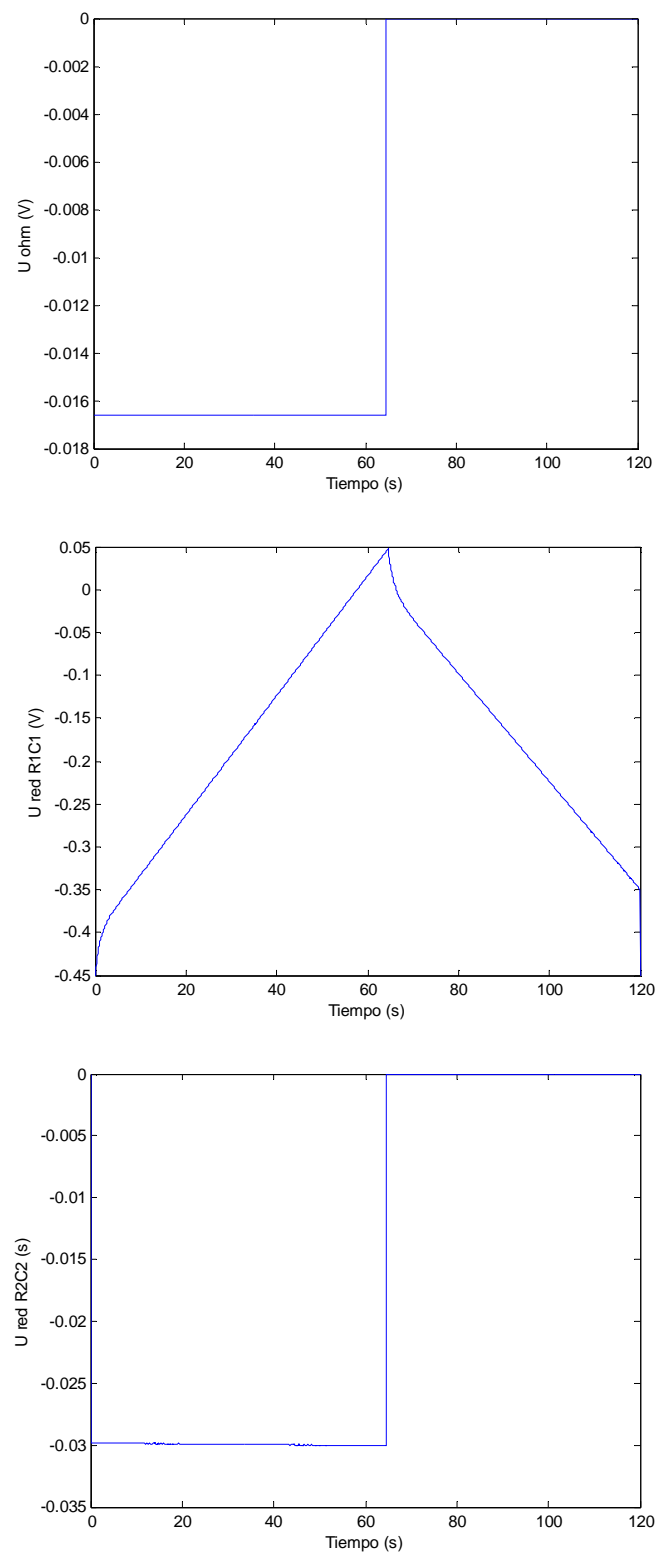


Figura 4.30: Caídas de tensión

Capítulo 5

Modelado de la pila de combustible

5.1 Introducción

El modelado de la pila de combustible es necesario para el estudio de su interacción con la batería, optimización, control, etc. Como se ha presentado en el capítulo de estado del arte, el modelado se puede realizar bajo distintas ópticas debido a su carácter multidisciplinar. A pesar de ser un sistema electroquímico, debe interactuar con equipos eléctricos, por lo que resulta interesante obtener un modelo que represente los fenómenos eléctricos presentes en la pila de combustible y cuyas variables de entrada y salida sean compatibles con elementos eléctricos y electrónicos. El procedimiento de ensayo se ha aplicado sobre PEMFC, pero es extensible a otras tecnologías de pila de combustible, independientemente de las conclusiones que se extraigan en este capítulo.

5.2 Características de la pila de combustible a ensayo

La pila de combustible a modelar está fabricada por Mes Dea, cuyas características se muestran en la Tabla 5.I.

Tabla 5.I: Características de la pila de combustible

Potencia (W)	500
Intervalo tensión (V)	13.2-20.2
Consumo H ₂ (l/min)	6.5
Refrigeración	Forzada
LxBxH (mm)	235x180x140
Peso (kg)	3.1

5.3 Ecuaciones que gobiernan el funcionamiento de la pila

5.3.1. Modelo eléctrico

En algunos sistemas de generación de energía eléctrica, el proceso de conversión de energía es sencillo. Es, por ejemplo, el caso de la energía eólica, ya que es obvio que es la energía cinética de las palas la fuente de energía, que será posteriormente convertida a energía eléctrica. En cambio, en el caso de pilas de combustible, la energía de partida es química, lo que involucra la energía libre de Gibbs. El incremento en la energía libre de Gibbs debe ser negativo para que la reacción sea espontánea. Se relaciona con la entalpía, temperatura y entropía a través de la siguiente ecuación.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.1)$$

Según la primera ley de la termodinámica para sistemas abiertos en condiciones de equilibrio se cumple la ecuación:

$$\Delta H = Q - W \quad (5.2)$$

Donde Q es la energía suministrada al sistema y W es el trabajo realizado por el sistema. El trabajo que se produce es eléctrico, y se expresa como el producto de la carga q en coulombios y la diferencia de potencial ΔE en voltios. Por lo que la eficiencia de la pila de combustible es el ratio entre el trabajo producido y la variación de entalpía:

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (5.3)$$

Si se estudia una reacción genérica:



Para el caso particular de la pila de combustible, la reacción que tiene lugar es:



La energía libre de Gibbs se calcula según:

$$\Delta G = \Delta G^0(T) - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{[C]^\chi \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta} \quad (5.6)$$

Por lo tanto, la ecuación de Nerst es:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln(P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{0.5}) \quad (5.7)$$

Esta ecuación es de suma importancia en las pilas de combustible, ya que relaciona la tensión de salida de la pila de combustible con las reacciones electroquímicas que se producen en su interior. Las presiones parciales se calculan de la siguiente forma.

$$p_{H_2}^* = 0.5 \cdot p_{H_2O}^{sat} \cdot \left[\frac{1}{\frac{p_{H_2O}^{sat}}{p_a} \cdot \exp\left(\frac{I_{den} \cdot R \cdot T \cdot l_a}{2 \cdot F \cdot P_a \cdot D_{H_2O, H_2}}\right)} - 1 \right]$$

$$p_{O_2}^* = p_{H_2O}^{sat} \cdot \left[\frac{1}{\frac{p_{H_2O}^{sat}}{p_c} \cdot \exp\left(\frac{I_{den} \cdot R \cdot T \cdot l_c}{2 \cdot F \cdot P_a \cdot D_{H_2O, O_2}}\right)} - 1 \right] \quad (5.8)$$

I_{den} : densidad de corriente [A/m²].

l_a : longitud entre el canal del ánodo y el catalizador [m].

l_c : longitud entre el canal del cátodo y el catalizador [m].

p_i : presión [Pa].

D_{H_2O, H_2} : difusividad del H₂ en agua [m/s²].

D_{H_2O, O_2} : difusividad del O₂ en agua [m/s²].

T : temperatura [K].

siendo $p_{H_2O}^{sat}$ una medida de la máxima cantidad de vapor de agua que puede estar presente en un gas, que es función de la temperatura, como queda reflejado en la ecuación (5.9) [43].

$$P_{H_2O}^{sat} = e^{\frac{a}{T} + b + cT + dT^2 + eT^3 + f \cdot \ln T} \quad (5.9)$$

La tensión calculada con la ecuación de Nerst (3.7) es ideal, ya que no tiene en cuenta las pérdidas de la pila de combustible, que se denominan pérdidas por activación, de contacto u óhmica y de polarización.

Las pérdidas por activación son debidas a la lentitud en la cinética de las reacciones y se producen tanto en el ánodo como en el cátodo, aunque en el cátodo las reacciones son más lentas que en el ánodo debido a que el proceso de reducción del oxígeno es más lento que la oxidación del hidrógeno. Por ello, en las pilas de combustible de hidrógeno se considera que las pérdidas por activación del ánodo son despreciables comparadas con las del cátodo. La ecuación que gobierna estas pérdidas es:

$$\Delta V_{act} = A \cdot \ln\left(\frac{i}{b}\right) \quad (5.10)$$

Siendo A y b constantes dependientes del electrodo y las condiciones de la pila de combustible e i la densidad de corriente.

Estas pérdidas por activación están relacionadas con el condensador de doble capa, que se produce en la frontera entre el electrodo y el electrolito, ya que en el lado del electrodo se sitúan electrones, mientras que en el lado de la membrana se sitúan protones H^+ , creando un condensador. Este condensador almacena carga, que se traduce en una sobretensión de activación. Al ser dependiente de la corriente, a mayor corriente, mayor sobretensión. Además, al igual que un condensador, frente a variaciones de corriente la tensión no varía de forma instantánea, sino que tarda un cierto tiempo en alcanzar el régimen permanente. La capacidad del condensador es función de la permitividad eléctrica, el área de contacto y la separación entre placas del condensador.

$$C = \varepsilon \cdot \frac{A}{d} \quad (5.11)$$

La superficie de contacto entre electrodo y electrolito es muy superior a la sección geométrica de las placas debido a su carácter rugoso, que precisamente persigue aumentar la superficie de contacto sin incrementar las dimensiones de la pila de combustible. Además, la separación entre placas es muy inferior a la superficie de contacto, por lo que el valor del condensador es elevado, del orden de Faradios.

Las pérdidas óhmicas son debidas a la resistencia interna de los electrodos y a la resistencia al flujo de electrones en el electrolito. Se describen matemáticamente a través de la ecuación (5.12).

$$\Delta V_{ohm} = I \cdot R \quad (5.12)$$

Las pérdidas por concentración y transporte de masa son debidas a la variación de concentración de oxígeno e hidrógeno en cátodo y ánodo respectivamente. Este fenómeno sucede cuando se solicita a la pila de combustible valores altos de corriente, lo que provoca una ligera caída de presión del hidrógeno y una concentración de oxígeno insuficiente. La ecuación que refleja estas pérdidas es:

$$\Delta V_{conc} = E + B \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_l} \right) \quad (5.13)$$

Siendo $E = 1.2$ V, B una constante dependiente de la pila de combustible y su estado de funcionamiento i la densidad de corriente e i_l la densidad de corriente límite o máxima admisible de la pila de combustible.

La tensión en bornes de la pila de combustible, teniendo en cuenta las pérdidas se refleja en la ecuación (5.14)

$$V_{FC} = E_0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left[p_{H_2}^* \cdot \sqrt{p_{O_2}^*} \right] - \Delta V_{act} - \Delta V_{ohm} - \Delta V_{conc} \quad (5.14)$$

Como se ha mencionado en la introducción de este capítulo, la pila de combustible tendrá que interactuar con sistemas electrónicos y eléctricos, por lo que el modelo realizado tiene como objeto representar las magnitudes eléctricas que intervienen en su funcionamiento. Esto no impide que cada uno de los fenómenos descritos se represente en el modelo con un componente o conjunto de componentes eléctricos, tal y como se muestra en la Figura 5.1.

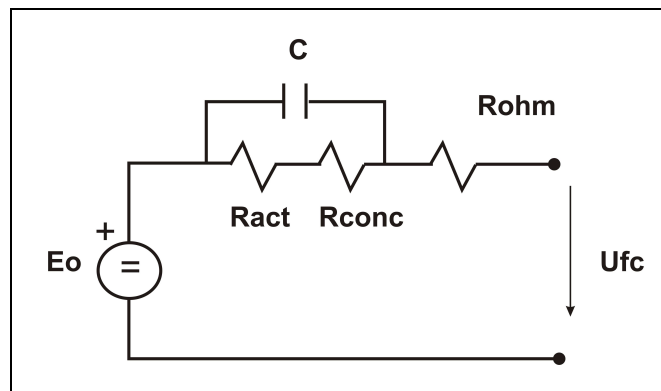


Figura 5.1: Circuito equivalente de la pila de combustible

Puesto que las pérdidas por concentración se producen en una zona de trabajo muy poco frecuente debido al bajo rendimiento y elevadas pérdidas de la pila de combustible, se puede despreciar R_{conc} .

5.3.2. Modelo termodinámico

A parte de los fenómenos eléctricos asociados a la pila de combustible, también hay otros efectos durante su operación que deben tomarse en cuenta, como la influencia de la temperatura en el modelo. Las pilas de combustible tipo PEM tienen un intervalo de temperatura de trabajo de 60~90 °C. La temperatura máxima de la pila de combustible está limitada por el agua presente en la pila de combustible, ya que si la temperatura es excesiva la membrana sufre deshidratación (los fenómenos asociados con el agua se explicarán en el siguiente apartado).

Por lo tanto, es importante poder estimar la temperatura en el interior de la pila de combustible, que se realiza con la ecuación:

$$m_{fc} \cdot c_{fc} \cdot \frac{dT}{dt} = \dot{q}_{neto} \quad (5.15)$$

Siendo m_{fc} la masa de la pila de combustible y c_{fc} el calor específico. El calor neto se obtiene con:

$$\dot{q}_{neto} = \dot{q}_{quim} - \dot{q}_{elec} - \dot{q}_{sens+lat} - \dot{q}_{conv} \quad (5.16)$$

El calor generado debido a la reacción química (5.17) es función de la cantidad de hidrógeno consumido y de la energía libre de Gibbs.

$$\dot{q}_{quim} = \dot{n}_{H_2, consum} \cdot \Delta G = \dot{n}_{H_2, consum} \cdot \left[\Delta G_0 - RT \cdot \ln \left(p_{H_2}^* \cdot \sqrt{p_{O_2}^*} \right) \right] \quad (5.17)$$

La potencia eléctrica se calcula como:

$$\dot{q}_{elec} = I \cdot V_{fc} \quad (5.18)$$

El calor latente y sensible son debidos al cambio de estado del agua de líquido a sólido y al calor recibido que no provoca un cambio de estado físico, respectivamente.

$$\begin{aligned} \dot{q}_{sens+lat} = & (\dot{n}_{H_2, out} \cdot T - \dot{n}_{H_2, in} \cdot T_{amb}) \cdot c_{H_2} + (\dot{n}_{O_2, out} \cdot T - \dot{n}_{O_2, in} \cdot T_{amb}) \cdot c_{O_2} + \\ & + \dot{n}_{H_2O, gen} \cdot (T - T_{amb}) c_{H_2O} + \dot{n}_{H_2O, gen} \cdot H_v \end{aligned} \quad (5.19)$$

El calor perdido por convección es función de la superficie de cada una de las celdas, la temperatura, la sección de cada celda y el coeficiente de transferencia de calor:

$$\dot{q}_{perdidas} = h_{celda} \cdot n_{celdas} \cdot A \cdot (T - T_0) \quad (5.20)$$

5.3.3. Producción de agua

En una pila de combustible PEM uno de los subproductos de la reacción química que se produce es el agua. La formación de agua es de un mol por cada dos electrones, por lo que se puede calcular el agua producida con:

$$H_2O_{gen} = \frac{P_{elec}}{2 \cdot V_{celda} \cdot F} \text{ mol} \cdot s^{-1} = 9.34 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{P_{elec}}{V_{celda}} \text{ kg} \cdot s^{-1} \quad (5.21)$$

5.3.4. Utilización de reactivos

Como se ha indicado en la introducción, para el funcionamiento de la pila de combustible los reactivos a consumir son hidrógeno y oxígeno. No toda la cantidad de reactivo introducida en la pila de combustible se utiliza para la obtención de energía eléctrica. Por ello se calcula la proporción estequiométrica de hidrógeno y oxígeno.

En el caso del hidrógeno este se introduce en estado puro (99.9999%) en la pila. La cantidad de hidrógeno aprovechado (5.22) se calcula como función de la corriente, el número de celdas y la constante de Faraday.

$$H_2_{aprov} = \frac{I \cdot n_{celdas}}{2 \cdot F} \text{ mol} \cdot s^{-1} = 1.05 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{P_{elec}}{V_{celda}} \text{ kg} \cdot s^{-1} \quad (5.22)$$

Por lo tanto, se puede calcular la proporción estequiométrica de hidrógeno en función del flujo de aire y el hidrógeno aprovechado.

$$\lambda_{H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2}}{H_2_{aprov}} \quad (5.24)$$

El oxígeno, en cambio, no se introduce en estado puro, sino que se extrae del aire circundante. Por ello, en el cálculo se debe tener en cuenta la proporción molar de oxígeno en el aire, que es 0.21.

$$O_2 \text{ aprov} = \frac{I \cdot n_{\text{celdas}}}{4 \cdot F} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} = 3.57 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{P_{\text{elec}}}{V_{\text{celda}}} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1} \quad (5.24)$$

La proporción estequiométrica del oxígeno será:

$$\lambda_{\text{aire}} = \frac{\dot{m}_{\text{aire}}}{O_2 \text{ aprov}} \quad (5.25)$$

5.4. Métodos de obtención de los parámetros del modelo

5.4.1. Interrupción de corriente

El método de interrupción de corriente es un método sencillo de llevar a cabo ya que consiste en interrumpir bruscamente la corriente circulante y estudiar la evolución de la tensión.

Se parte de la hipótesis de que la caída de tensión por concentración es insignificante en comparación con la caída de tensión por activación y óhmica. Esta hipótesis es necesaria para poder obtener los parámetros de caída de tensión por activación, óhmica y el valor del condensador. Para poder aplicar esta hipótesis, la corriente de trabajo de la pila no debe ser elevada, ya que es a corrientes elevadas cuando la caída de tensión por concentración es más apreciable, como se puede observar en la Figura 5.2.

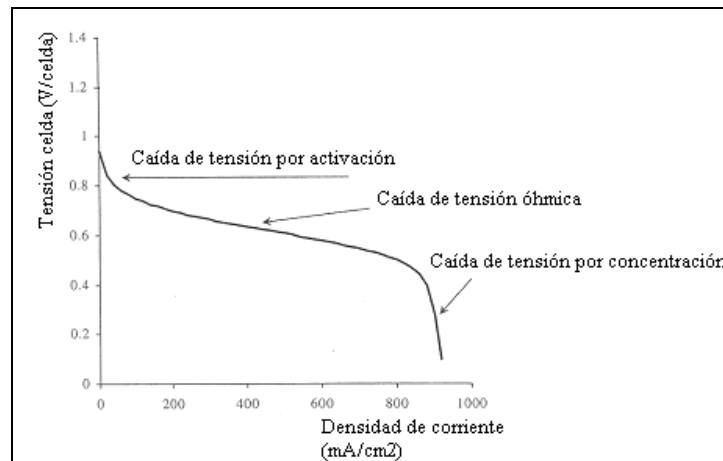


Figura 5.2: Curva característica de una pila de combustible tipo PEM

La metodología de trabajo en este ensayo es la siguiente: se definen diferentes puntos de trabajo para la pila de combustible. En cada uno de esos puntos de trabajo se interrumpe la corriente solicitada a la pila de combustible bruscamente y se estudia la evolución de la tensión ante la interrupción de corriente. La selección de los puntos de trabajo a estudiar viene determinada por su emplazamiento en la curva

característica de la pila de combustible. Interesa tomar diferentes puntos en la zona no lineal debido a caídas por activación y en la zona lineal debido a caída de tensión óhmica. Para cada uno de los puntos de trabajo seleccionados se obtiene una evolución de la tensión, con el aspecto mostrado en la Figura 5.3.

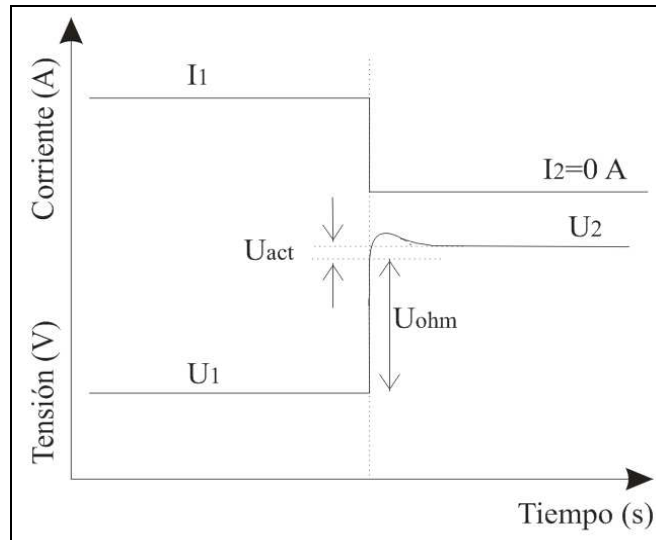


Figura 5.3: Evolución de tensión y corriente durante el ensayo de interrupción de corriente

El procedimiento de ensayo es sencillo, pero es el procesamiento de datos posterior al ensayo el que presenta dificultades, ya que la falta de precisión al elegir la frontera entre la zona lineal correspondiente a U_{ohm} y la zona no lineal correspondiente a U_{act} puede derivar en un modelo inexacto.

Para determinar este punto frontera se han realizado segundas diferencias entre cada punto de la curva de tensión y el punto anterior, de forma que cuando se produce un cambio de signo en esta segunda diferencia se establece que ese es el punto frontera entre la zona lineal y la no lineal.

La zona lineal de la evolución de la tensión en el instante de interrupción de corriente corresponde con la caída de tensión óhmica y la zona no lineal corresponde con la caída de tensión por activación. Por lo tanto, conocidas las caídas de tensión y la corriente circulante se puede obtener las resistencias del modelo dinámico con:

$$\begin{aligned} R_{act} &= \frac{V_{act}}{I} \\ R_{ohm} &= \frac{V_{ohm}}{I} \end{aligned} \quad (5.15)$$

Al obtener la evolución detallada de la tensión, se puede calcular la constante de tiempo de la curva, por lo que se puede conocer el condensador del modelo.

$$C = \frac{\tau}{R_{act}} \quad (5.16)$$

5.4.1.1. Procedimiento experimental

Los ensayos de interrupción de corriente se han realizado para las siguientes corrientes: 1 A, 2.5 A, 5 A, 10 A y 12 A. El valor máximo de corriente (12 A) corresponde a la máxima corriente que puede suministrar la pila de combustible sin que la tensión del stack caiga por debajo de la tensión de alimentación del control (10.8 V).

Al haber estado la pila de combustible algún tiempo fuera de servicio, la membrana no está adecuadamente humedecida, lo que reduce la tensión de salida de la pila. Para recuperar la tensión de operación de la pila, se humedece la membrana introduciendo agua desionizada por la entrada habitual de hidrógeno en el ánodo. Una vez toda la membrana esté inundada se insufla aire por el ánodo hasta evacuar el agua previamente introducida. Se repitió esta operación dos veces, hasta obtener una tensión de salida de la pila aceptable. El intervalo de tensión de salida de esta pila es 13.2-20.2 V, pero la tensión máxima real disponible es de 18 V.

Para poder obtener los parámetros de la pila experimentalmente, se ha utilizado el siguiente equipo, cuyo montaje experimental se muestra en la Figura 5.4, que corresponde a la fotografía de la Figura 5.5:

- Pila de combustible Mes Dea 0.5, 500 W.
- Carga electrónica Chroma 63201: 80 V, 300 A.
- Ordenador.
- Tarjeta de adquisición de datos National Instruments USB 6215.
- Sensor de corriente LEM LA 305-S.
- Sensor de tensión LEM LV 25-P.
- Fuente de alimentación a $\pm 15V$ para los sensores.
- Fuente de alimentación a 10.8 V para el control de la pila de combustible.

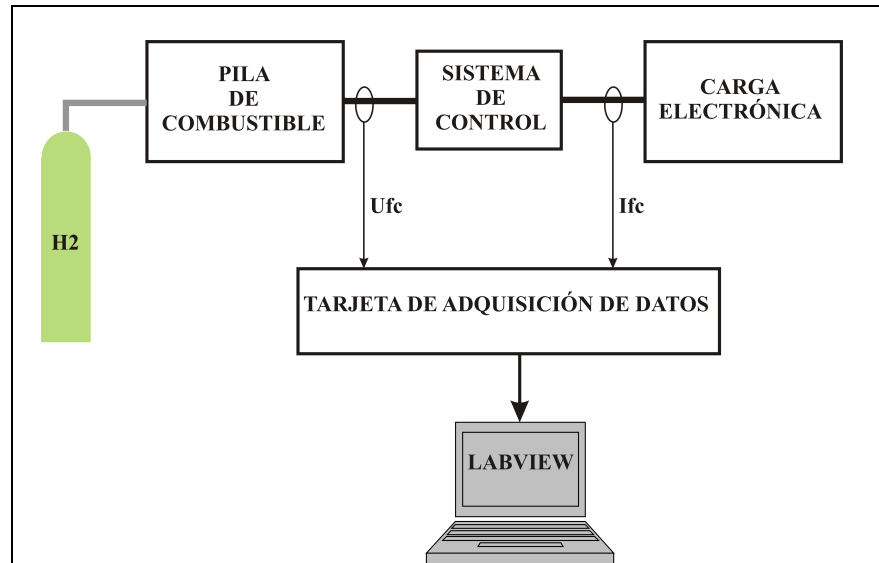


Figura 5.4: Montaje experimental

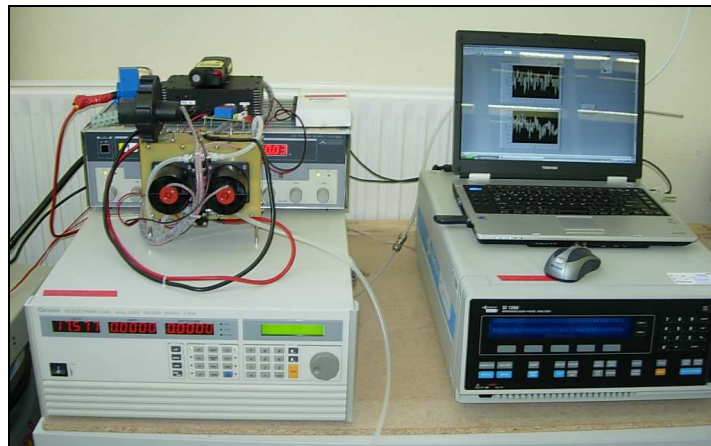


Figura 5.5: Fotografía del montaje experimental

5.4.1.2. Resultados

Los primeros ensayos realizados corresponden a la obtención de la curva característica de la pila de combustible. Se ha obtenido antes y después del módulo de control de la pila. Como se puede observar en la Figura 5.6, la presencia del control introduce una caída de tensión en la tensión final suministrada por la pila a la carga.

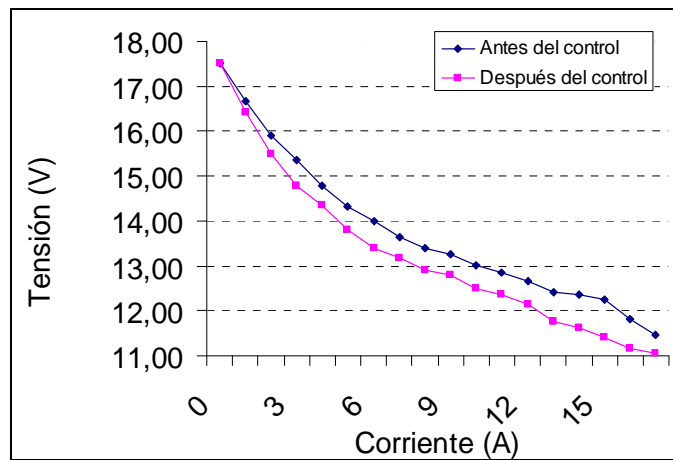


Figura 5.6: Curvas características de la pila de combustible

En los ensayos de interrupción de corriente a 1 A, 2.5 A, 5 A, 10 A y 12 A, para cada nivel de corriente se repitió el ensayo cinco veces. En la Figura 5.7 se muestra una gráfica representativa de los resultados de los ensayos, mientras que en la Figura 5.8 se muestran las evoluciones de los parámetros.

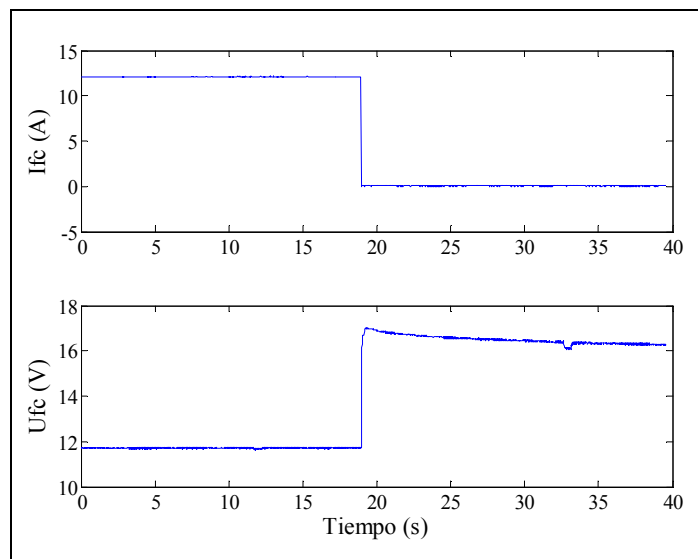


Figura 5.7: Evolución de tensión y corriente para interrupción a 12 A

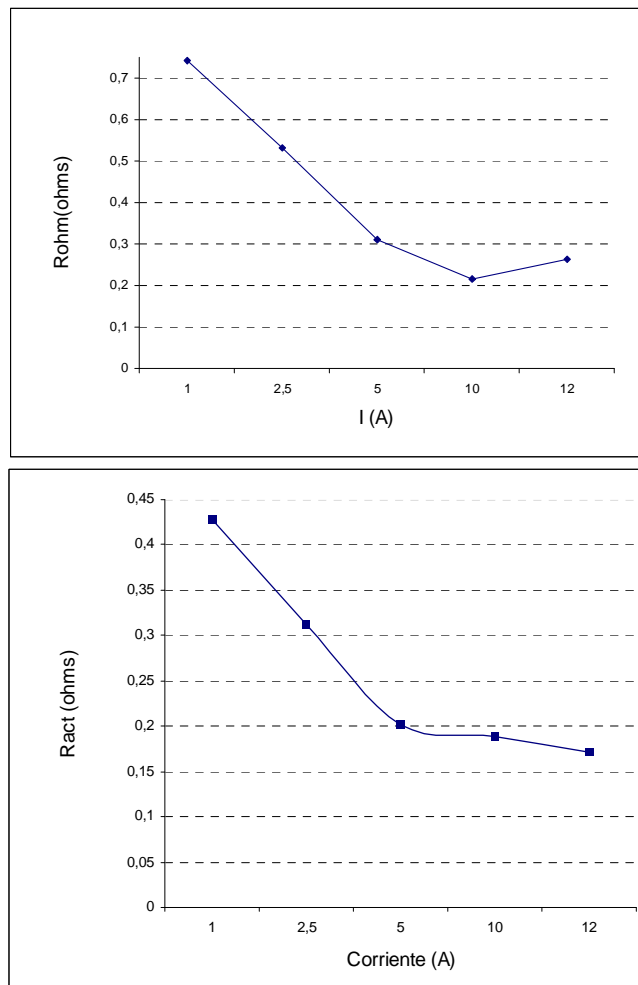


Figura 5.8: Evolución de los parámetros

La caída de tensión por activación es superior a reducidas corrientes, por lo que la evolución de la resistencia de activación debe ser decreciente, conclusión que es congruente con la presentada por otros autores [44].

Sin embargo, la evolución de la resistencia óhmica no es totalmente correcta. Se puede observar en la Figura 5.8 que la evolución es decreciente hasta 10 A para convertirse en creciente. Según Wang [44], la evolución debe ser creciente para todas las corrientes, lo que se contradice con los tres primeros puntos obtenidos en este ensayo. En estos tres primeros puntos la resistencia es más elevada, algo que puede ser achacable a que son los primeros ensayos que se realizaron. Ha de recordarse que la membrana estaba seca y hubo que humedecerla, por lo que es muy probable que durante los primeros ensayos la pila de combustible no estuviera suficientemente humedecida. Este hecho no sucede en el resto de ensayos ya que durante el

funcionamiento de la pila se genera agua en el cátodo, que humedece al resto de la pila de combustible.

La constante de tiempo es prácticamente constante y de valor 0.09 s. Por lo tanto, la capacidad del condensador varía según la Figura 5.9.

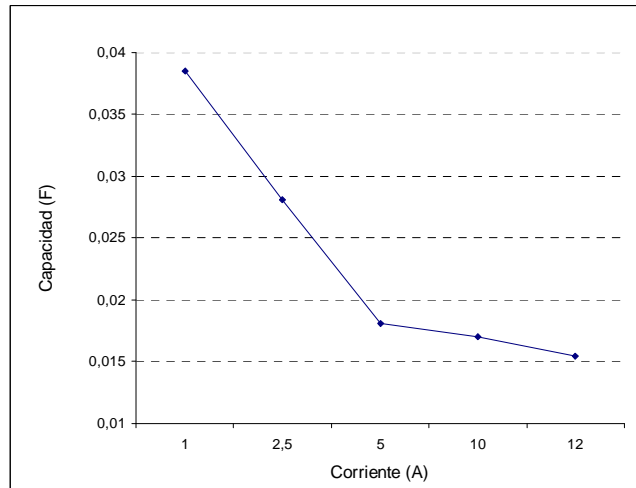


Figura 5.9: Evolución del condensador

La dificultad a la hora de procesar los datos experimentales, como elegir el punto en el que la evolución de la tensión pasa de ser lineal a no lineal y las inexactitudes en el modelo que por ello se derivan hacen necesaria la búsqueda de otro método de modelado.

Por lo tanto, en el futuro se calcularán los parámetros de la pila de combustible realizando ensayos de espectroscopia de la impedancia. Además, en principio, los ensayos necesarios para modelar la pila de combustible serán inferiores a los necesarios para el caso de la batería, presentados en el Capítulo 4, ya que la pila de combustible no presenta estados de carga debido a que el combustible se suministra externamente y de forma continua.

Este tipo de ensayo, aplicado sobre la batería en el capítulo anterior, permite realizar un estudio y modelado en profundidad sobre el sistema, además de presentar la particularidad de que se realizan en el dominio de la frecuencia y que presentan un software propio de procesamiento de datos.

Capítulo 6

Plataforma de ensayo HIL para el sistema pila de combustible-batería

6.1 Introducción

Obtenidos en los capítulos anteriores los modelos dinámicos de la pila de combustible y la batería, se procede a realizar una plataforma de ensayo en el laboratorio que permita el estudio de la interacción de ambos sistemas. Este estudio de la interacción entre el sistema de pila de combustible y batería, o de forma más genérica, entre sistemas de generación y almacenamiento de energía eléctrica puede enfocarse desde diferentes puntos de vista.

El primero, y más directo, es la simulación, en la que todos los elementos se simulan a través de software. Este enfoque resulta el más sencillo ya que no precisa hardware, en este caso, pila de combustible ni batería además de instalación de hidrógeno. Pero presenta el inconveniente de no obtener experiencia directa y real del funcionamiento de los sistemas.

El segundo es la experimentación, en la que no se realiza la simulación de ningún sistema, sino que se integran en el laboratorio para su experimentación. Este sistema permite un conocimiento directo de los equipos, lo que resuelve el inconveniente de la simulación, pero presenta ciertas desventajas. Estas desventajas son de diferente naturaleza, por ejemplo, económica, ya que el coste inicial de instalación de los equipos es elevado debido al coste de la pila de combustible y a la necesidad de una instalación de hidrógeno. Además, una vez instalado una cierta combinación de pila de combustible y batería, puede surgir la necesidad de trabajar con otras tecnologías de pilas de combustible o baterías, lo que implicaría la compra de nuevos equipos. Esto resultaría en una plataforma de simulación poco flexible, lo que va en contra del objetivo de la puesta en marcha de la plataforma.

El tercer enfoque de la plataforma es alcanzar un punto intermedio entre la simulación y la experimentación, que otorgue la flexibilidad, sencillez, experimentación y coste necesario. Este punto intermedio se obtiene con un sistema “hardware in the loop” (HIL). La técnica HIL es una forma de simulación en tiempo real, en la que un componente real se introduce en el bucle de la simulación, como se detalla en el siguiente apartado.

6.2. Hardware in the loop

La simulación HIL ha sido extensamente utilizada para la prueba de controladores, en la industria aeroespacial y desde los 90 en la industrial automovilística. La clasificación de la simulación HIL se divide en HIL a nivel de señal, a nivel de potencia y a nivel mecánico [45].

En el HIL a nivel de señal, el único elemento hardware del sistema es una tarjeta de control, estando el resto de elementos (máquinas, cargas, electrónica de potencia) simulado.

En el HIL a nivel de potencia, los elementos que en el caso anterior se simulaban por software ahora son simulados a través de otro hardware que realiza la función del sistema simulado. Esto implica que se intercambian señales de potencia en el sistema, y no únicamente de control como en el HIL a nivel de señal.

En el HIL a nivel mecánico, se ensaya un accionamiento eléctrico (control, electrónica de potencia y máquina eléctrica) y se simula la parte mecánica, que es la que impone las entradas y salidas a la máquina eléctrica.

Según esta clasificación, la simulación HIL que se realiza en este trabajo es a nivel de potencia ya que se intercambian tanto señales de potencia como de control entre los diferentes sistemas.

6.3. Sistema HIL desarrollado

El sistema que se desea reproducir en la plataforma de ensayo se muestra en la Figura 6.1, que corresponde al sistema de tracción de un vehículo híbrido eléctrico.

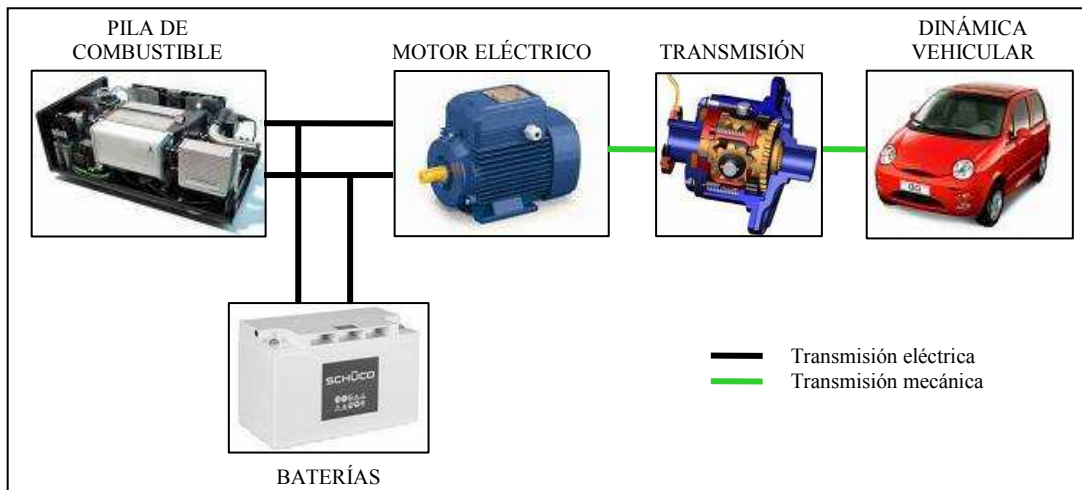


Figura 6.1: Sistema de tracción de un vehículo

Como se ha explicado en el apartado anterior, todos los sistemas excepto uno son simulados, por lo que se ha de decidir cual se introduce como hardware. Puesto que la pila de combustible es el equipo que necesita una infraestructura más compleja y que tiene un precio más elevado, será sustituido por un modelo de simulación, al igual que el motor y transmisión. Por lo que el elemento hardware del sistema serán las baterías, quedando la plataforma de ensayo como se muestra en la Figura 6.2.

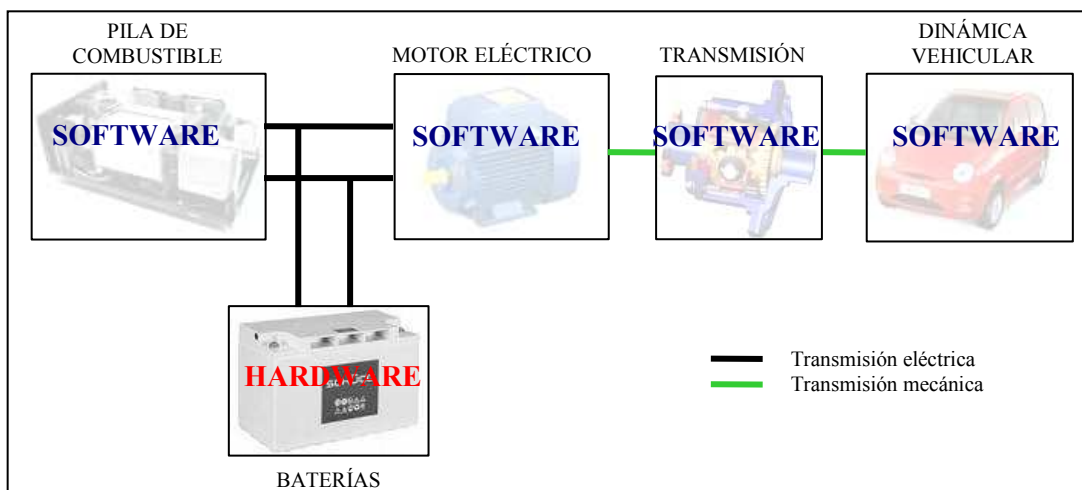


Figura 6.2: Elementos hardware y software de la plataforma de ensayo

6.3.1. Simulador de la pila de combustible

El modelo de pila de combustible utilizado es el presentado en el capítulo 3. Puesto que se desea que este modelo interaccione eléctricamente con la batería, es necesario simular la pila de combustible a través de hardware. Esto es posible si se utiliza una fuente de corriente continua programable que pueda reproducir el comportamiento de la pila de combustible.

El modelo de la pila de combustible es programado en lenguaje G, que es el utilizado por Labview. La elección de Labview viene determinada por la sencillez de integración del modelo de la pila de combustible y la adquisición de señales, en este caso el sensor de corriente. Esta simulación de la pila de combustible en Labview es posible debido a que presentan paquetes de simulación similares al Simulink de Matlab. De esta forma, el modelo en Labview genera la tensión de la pila de combustible y la limitación de corriente de la pila de combustible, que son enviadas a la fuente DC programable analógicamente a través de una tarjeta de adquisición de datos de National Instruments, como se puede observar en la Figura 6.3. De esta forma, la fuente DC se comporta como una pila de combustible gracias al modelo de simulación.

Para poder realizar esta simulación de la pila de combustible, se utilizan los siguientes equipos:

- Carga electrónica Chroma 63201: 80 V, 300 A.
- Fuente de tensión Sorensen programable DCS 20-150E: 20 V, 150 A.
- Tarjeta de adquisición de datos NI USB 6215.
- Ordenador.
- Sensor de corriente LEM LA 305-S.

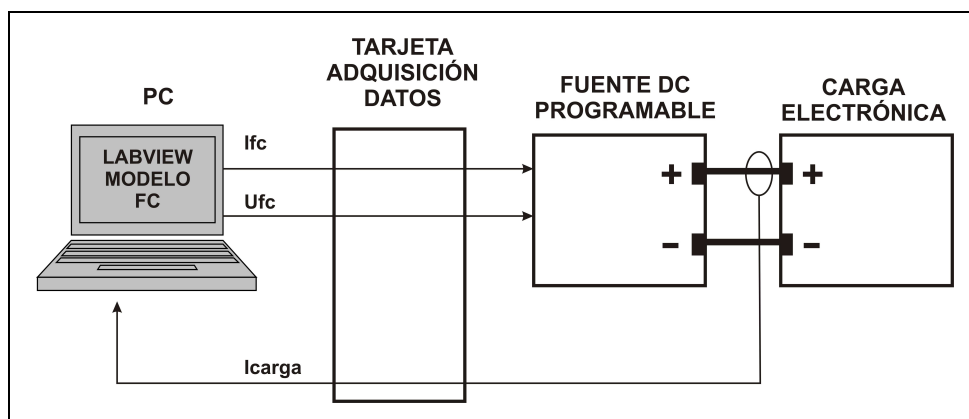


Figura 6.3: Simulador de la pila de combustible

6.3.2. Simulador de la dinámica vehicular y motor eléctrico

Para modelar la dinámica vehicular se calcula la fuerza que debe ser superada para mover el vehículo:

$$F_t = 0,5 \cdot \rho_{aire} \cdot A \cdot C_d \cdot v^2 + \mu_{rr} \cdot m \cdot g + m \cdot a \quad (6.1)$$

donde ρ_{aire} representa la densidad del aire, A la superficie frontal del vehículo, C_d el coeficiente aerodinámico, v la velocidad, μ_{rr} el coeficiente de resistencia a la rodadura, m la masa del vehículo, g la aceleración de la gravedad y a la aceleración. Los valores de estos parámetros se muestran en la Tabla 6.I.

Tabla 6.I: Parámetros del vehículo, motor eléctrico y transmisión

m (kg)	1540
A (m ²)	1.8
C_d	0.19
ρ_{aire} (kg/m ³)	1.25
μ_{rr}	0.005
k_c	0.3
k_i	0.01
k_w	0.000005
EL	600
relación transmisión	37

El motor eléctrico se tiene en cuenta como un rendimiento ya que lo que interesa fundamentalmente es la interacción entre la pila de combustible y la batería, más que un modelado exhaustivo del motor y transmisión. En la siguiente ecuación se muestra la ecuación del rendimiento, cuyos parámetros vienen detallados en la Tabla 6.I y que corresponden a una máquina de inducción.

$$\eta_{mot} = \frac{T \cdot \omega}{T \cdot \omega + T^2 \cdot k_c + \omega \cdot k_i + \omega^3 \cdot k_w + EL} \quad (6.2)$$

En la ecuación, T representa el par, ω la velocidad angular, k_c las pérdidas en el cobre, k_i las pérdidas en el hierro, k_w las pérdidas del devanado y EL las pérdidas electrónicas del convertidor.

La simulación del vehículo se realiza durante un ciclo de conducción completo. Estos ciclos de conducción están normalizados y se definen según el vehículo sea motocicleta, turismo o vehículo pesado, además de según el recorrido sea urbano, interurbano o mixto y según el continente, ya que Estados Unidos y Europa definen ciclos de conducción diferentes. Para realizar este trabajo se ha utilizado un ciclo de

conducción europeo para recorrido urbano, el ECE-15, cuyo perfil de velocidad se muestra en la Figura 6.4, y en el que se puede observar que hay numerosas paradas y que la velocidad máxima es de 50 km/h, como corresponde a una conducción urbana.

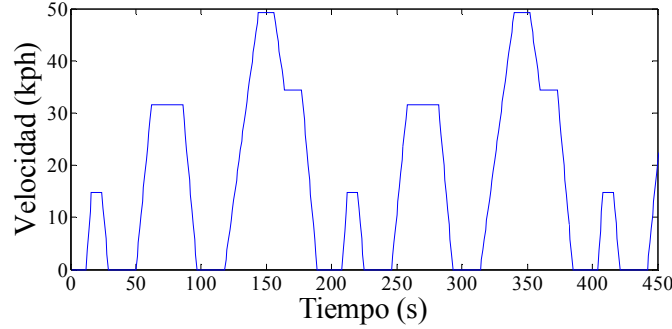


Figura 6.4: Ciclo de conducción

Conocida la velocidad que debe alcanzar el vehículo, es necesario calcular la potencia solicitada al sistema de propulsión del vehículo, pila de combustible y batería en este caso. La potencia solicitada vendrá influenciada por el rendimiento del motor eléctrico y de la transmisión, además de si el motor está en regeneración o no. La potencia solicitada al sistema híbrido P_{hs} también tiene en cuenta la potencia solicitada por sistemas auxiliares del vehículo, como elevalunas eléctricos y luces.

$$\begin{aligned} P_t \geq 0 &\Rightarrow P_{mot_out} = \frac{P_t}{\eta_{gear}} \\ P_t < 0 &\Rightarrow P_{mot_out} = P_t \cdot \eta_{gear} \end{aligned} \quad (6.3)$$

$$\begin{aligned} P_{mot_out} \geq 0 &\Rightarrow P_{mot_in} = \frac{P_{mot_out}}{\eta_{mot}} \\ P_{mot_out} < 0 &\Rightarrow P_{mot_out} = P_t \cdot \eta_{gear} \end{aligned} \quad (6.4)$$

$$P_{hs} = P_{mot_in} + P_{aux_sys} \quad (6.5)$$

A partir de las ecuaciones anteriores se puede obtener un perfil de potencia solicitado a la pila de combustible y batería, que se muestra en la Figura 6.5.

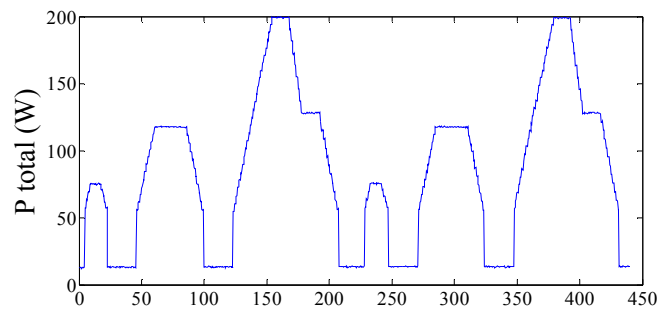


Figura 6.5: Ciclo de potencia solicitado por el vehículo

Este perfil de potencia se programa en una carga electrónica de corriente continua que simula el comportamiento dinámico del vehículo.

6.3.3. Montaje experimental

El montaje total corresponde al mostrado en la Figura 6.6. Las señales monitorizadas son la corriente solicitada por la carga electrónica, la corriente de la batería y la tensión del bus de continua. Además, el estado de carga también es monitorizado permanentemente, según se ha descrito en capítulos anteriores.

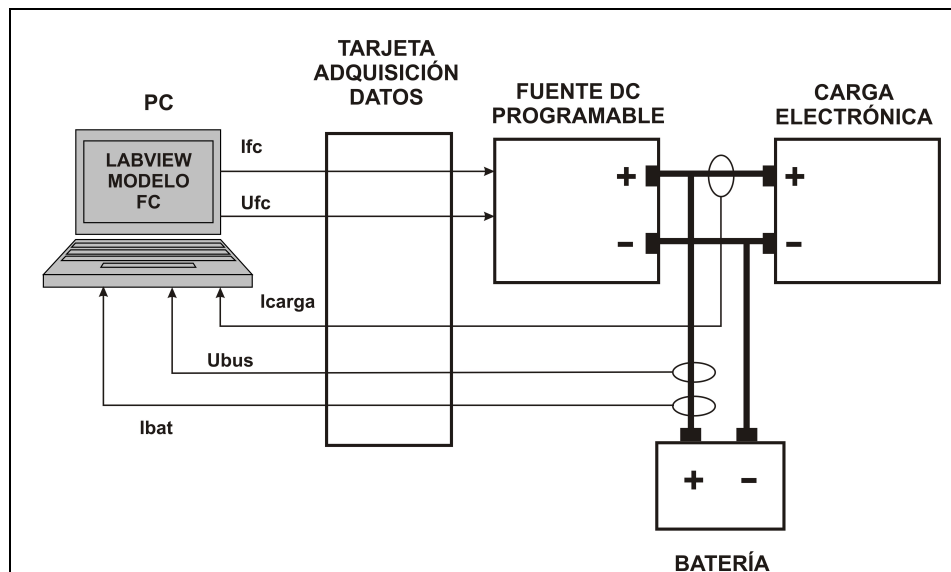


Figura 6.6: Montaje experimental

6.3.4. Resultados

A continuación se muestran resultados de ensayos realizados. En la Figura 6.7 se muestran los resultados para el ciclo de potencia calculado anteriormente.

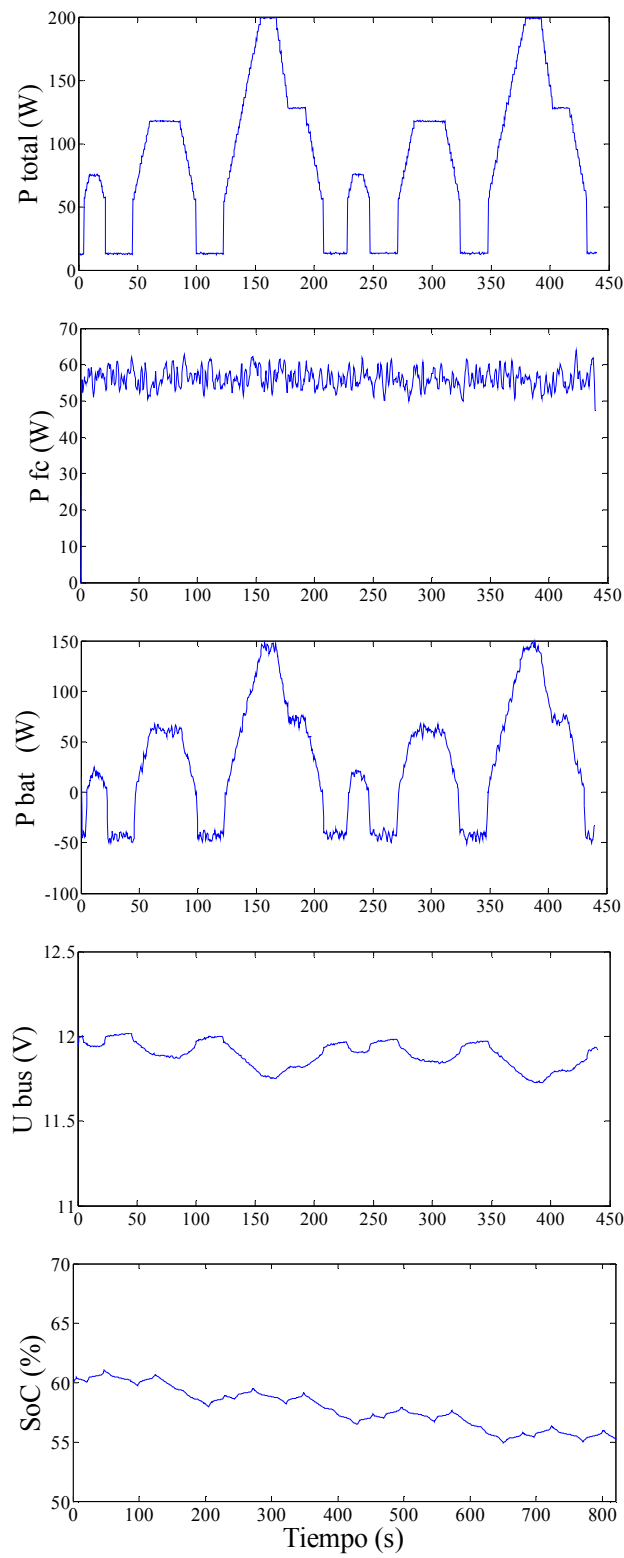


Figura 6.7: Resultados caso 1

Como se puede observar, la potencia suministrada por la pila de combustible es constante durante todo el ciclo de conducción. Esto es debido a que la dinámica de la pila de combustible es más lenta que la de la batería, por lo que no sigue tan fácilmente los cambios dinámicos. Por ello, es la batería la que asume los picos de potencia del vehículo. La batería se recarga (potencia negativa) cuando la potencia solicitada por el vehículo es reducida y la pila de combustible puede recargar las baterías. La recarga de las baterías durante el ciclo de conducción es la situación ideal ya que incrementa la autonomía del vehículo.

La selección del nivel de potencia que ha de suministrar la pila de combustible afecta no sólo a la pila de combustible, sino también a la batería, ya que tendrá que suministrar más o menos potencia, con el consiguiente cambio en su estado de carga.

En la Figura 6.8 se muestran los resultados para otro caso, en el que el nivel de potencia suministrado por la pila de combustible es superior al del caso 1 de la Figura 6.7. Esto resulta en una menor potencia suministrada por la batería, lo que implica que la profundidad de descarga sufrida es menor. Si la potencia de la pila es mayor, también afecta a los periodos de recarga de la batería, como se puede observar, es el doble que en caso 1. Que la potencia de recarga sea más elevada en principio puede parecer algo deseable, pero no siempre es así. En el capítulo de modelado de la batería se vio que el rendimiento de carga es variable según el estado de carga. El rendimiento es decreciente con crecientes estados de carga, lo que implica que a elevados *SoC* lo deseable no es una recarga a elevada corriente, sino una recarga a corriente inferior.

Establecer un incorrecto proceso de carga en la batería puede afectar seriamente a su vida, por lo que en cada aplicación habrá que estudiar cual es el nivel adecuado de potencia para pila de combustible y batería.

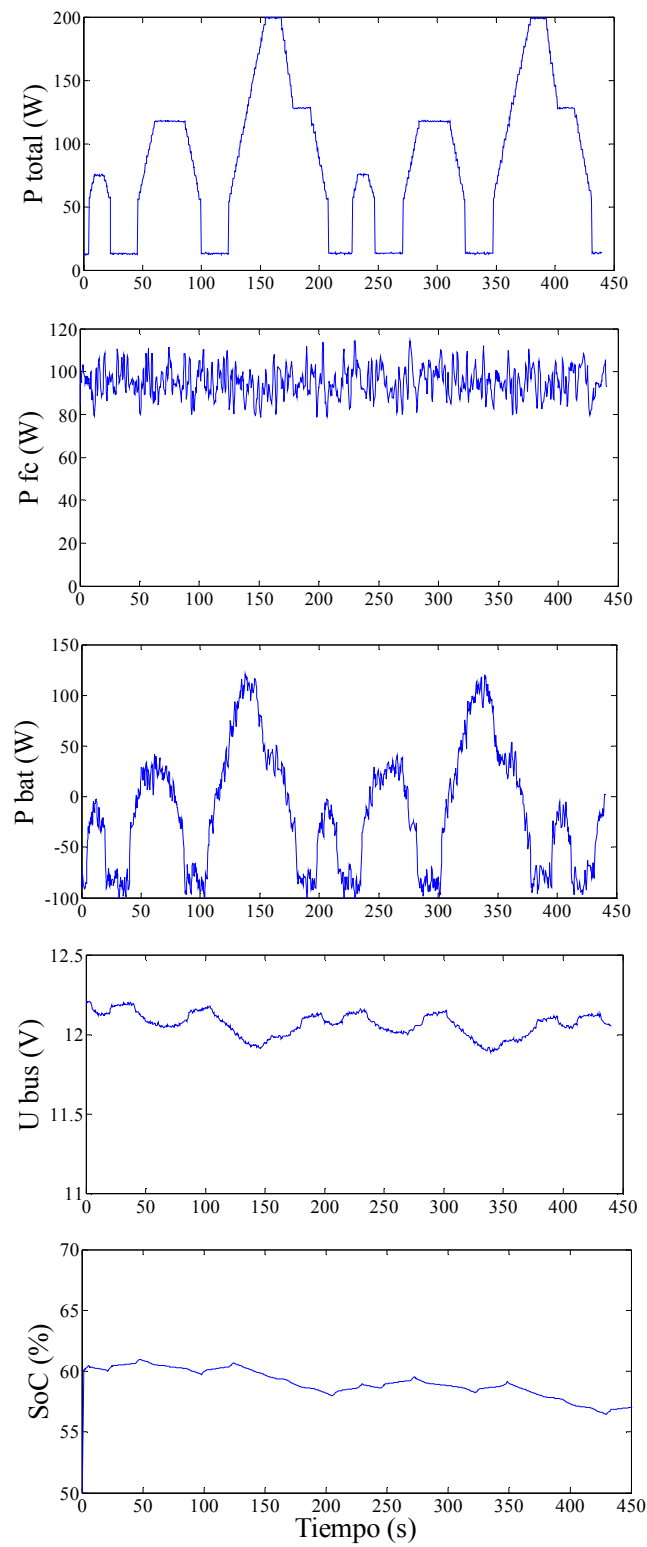


Figura 6.8: Resultados caso 2

Conclusiones

En esta Tesis de Master se ha desarrollado el modelo dinámico de una pila de combustible y batería, además de realizar la puesta en marcha de una plataforma de ensayo para sistemas de energía.

El modelo de la batería se ha realizado siguiendo dos procedimientos experimentales diferentes. El primero es la interrupción de corriente, cuya realización es sencilla pero que presenta problemas al procesar los datos experimentales debido a la dificultad de establecer con la suficiente exactitud el punto que separa la zona lineal de la no lineal en la evolución de la tensión. Por ello, se realizó el modelado a través del segundo método experimental: la espectroscopia de la impedancia. Este segundo método ha resultado ser más preciso que el primero, debido a que el procesamiento de los datos experimentales es llevado a cabo por un software específico. Además, ofrece una información más extensa debido a que los ensayos se realizan en el dominio de la frecuencia, por lo que es posible estudiar la variación de los parámetros de la batería con la frecuencia, observando que la batería tiene un comportamiento capacitivo para bajas frecuencias e inductivo para elevadas frecuencias.

El modelo obtenido es función de la corriente de la batería y el estado de carga, despreciando el efecto de la concentración de ácido cerca de los electrodos. No tener en cuenta la concentración de ácido se traduce en un modelo más sencillo pero presenta el inconveniente de que no es capaz de simular con precisión la tensión interna de la batería. Esta tensión interna ha resultado ser el elemento más complejo de modelar de la batería ya que no es un elemento al que se pueda tener un acceso directo para su medida. En esta tesis, se ha obtenido la curva de histéresis de la tensión de interna, en la que el valor de la tensión interna durante la carga y la descarga son diferentes, siendo superior durante la carga e inferior durante la descarga.

Para el modelado de la pila de combustible se ha utilizado el método de interrupción de corriente, cuyos inconvenientes y ventajas son los mismos que en el caso de la batería. A la vista de las limitaciones observadas en los resultados obtenidos se deduce la conveniencia de contrastar estos resultados mediante espectroscopia, que no se han podido realizar en este trabajo debido a limitaciones con la disponibilidad del equipo. Con posterioridad a esta tesis, se procederá a realizar el modelado por espectroscopia.

Tanto durante el modelado de la batería como el de la pila de combustible, se ha llegado a la conclusión de que cualquiera de los modelos desarrollados por otros autores presentan un inconveniente, y es la dificultad de comparación de resultados, ya que los mismos parámetros pueden variar órdenes de magnitud dependiendo de la tecnología, del modelo y del fabricante. Por ello, se hace necesario indagar en la búsqueda de un sistema universal que permita la intercomparación de las diferentes magnitudes, con independencia de su potencia, tecnología, etc.

Por último, se ha realizado una plataforma de ensayo para sistemas de energía con pila de combustible y batería. Se ha elegido realizar un montaje HIL (hardware in the loop) ya que aúna las ventajas de la simulación y el montaje experimental. El elemento hardware ha sido la batería ya que la pila de combustible presenta una instalación más compleja debido a la necesidad de una instalación de hidrógeno y su precio más elevado. Por ello, la pila de combustible se ha simulado en Labview, generando las consignas de control para una fuente programable de corriente continua que reproduce el comportamiento de la pila de combustible. Con esta pila de combustible simulada y la batería real se ha simulado el funcionamiento de un vehículo híbrido eléctrico teniendo en cuenta la dinámica vehicular, que se ha simulado en una carga electrónica de corriente continua. Se puede concluir que la plataforma HIL desarrollada permite el estudio de la interacción entre los sistemas de energía de forma sencilla, económica y flexible.

Desarrollos futuros

El trabajo realizado puede desarrollarse de forma más exhaustiva, como se indica a continuación.

Se podría incorporar al modelo de batería un modelado más preciso de la tensión interna de la batería, que afecta sensiblemente a la precisión del modelo. Para ello se podría incorporar el modelo de la concentración del ácido presente en el área cercana a los electrodos, que resulta relevante especialmente para largos tiempos de simulación.

Además, puesto que se cuenta con los equipos necesarios, se puede estudiar la evolución del estado de carga y salud de la batería a través de ensayos de espectroscopia ya que este tipo de ensayos permite otras aplicaciones a parte de la obtención del circuito equivalente. El interés de estos ensayos radica en que el comportamiento de la batería va variando a medida que envejece, dependiendo del número de ciclos a los que se ve sometida, de la profundidad y duración de los ciclos, del tiempo de almacenamiento, de las condiciones ambientales, etc.

El modelo de pila de combustible realizado por ensayos de interrupción de corriente puede ser sustituido por otro más preciso obtenido a través de espectroscopia de la impedancia. Además, se pueden incluir los modelos de los sistemas auxiliares de la pila de combustible: alimentación de hidrógeno, gestión de agua, etc. ya que en el modelo presentado en este trabajo solo se ha reflejado el funcionamiento del stack, pero no de los sistemas auxiliares.

Respecto a los modelos tanto de pila de combustible como de batería, sería interesante desarrollar un sistema universal para, de forma que la comparación con otros autores sea posible, ya que en la actualidad no es posible debido a la diferencia de tecnologías, capacidades, corrientes, tensiones, fabricación, etc.

Tanto para la pila de combustible y batería o cualquier otro sistema de energía que se incluya en la plataforma, se puede incluir la electrónica de potencia a través del modelado y control de los convertidores, permitiendo la investigación de que convertidores son necesarios y su topología, ya que no todos los sistemas de energía tienen porqué incorporar un convertidor.

Respecto a la plataforma de ensayo puede ser mejorada utilizando una tarjeta en tiempo real, cuyo atractivo es que no trabaja sobre el sistema operativo Windows, evitando errores inesperados y permitiendo una mayor velocidad en el control y adquisición.

Además, se puede modificar el elemento hardware del sistema de simulación, por lo que en vez de ser la batería puede serlo la pila de combustible. También es posible sustituir la batería por supercondensadores o incluir los supercondensadores como sistema de energía terciaria. También es posible mantener los elementos de la plataforma actual, pero modificando la tecnología de la pila de combustible y batería.

Por último, la carga electrónica que simula el comportamiento dinámico del vehículo puede ser sustituido por dos motores acoplados de forma que sea posible realizar una frenada regenerativa que se invierta en la carga de baterías, lo que permitiría una simulación más realista de la cadena de tracción del vehículo, autonomía del vehículo, etc.

Bibliografía

- [1] *2005 World Energy Outlook*, International Energy Agency.
- [2] España, Ministerio de Medio Ambiente, *Perfil ambiental de España*, 2006.
- [3] KAMPET, T. *Report on Research and Development of Energy Technologies*. IUPAP Working Group on Energy, 2004.
- [4] GRAM. S. *Sustainable Energy Catalogue for European Decision-makers*. European Scientific Technological Options Assessment.
- [5] LOVINS, A. *Twenty Hydrogen Myths*. Rocky Mountains Institute. 2003.
- [6] BARBIR, F. *PEM Fuel Cells, Theory and Practice*. 1a edición. EEUU: 2005.433 p. ISBN 0120781425.
- [7] BOSSEL, U. *Energy and the Hydrogen Economy*, ABB Switzerland Ltd. 2003
- [8] Comisión Europea. *Libro Verde: Hacia una tarificación equitativa y eficaz del transporte*. 1995.
- [9] Comisión Europea. *Libro Blanco: La política europea de cara al 2010: la hora de la verdad*. 2001.
- [10] Comisión Europea. *Directiva 70/220/EEC*. 1970.
- [11] España. Real Decreto 837/2002. *Boletín Oficial de Estado*, 3 de agosto de 2002, núm. 185, p.28851.
- [12] Naciones Unidas. *Protocolo de Kyoto*. 1998.
- [13] EHSANI, M. et al. "Hybrid Electric Vehicles: Architecture and Motor Drives". *Proceedings of the IEEE*. abril 2007, vol. 95, núm. 4.
- [14] Fuel Cell Test and Evaluation Center http://www.fctec.com/fctec_history.asp
- [15] U. S Department of Energy. *Fuel Cell Handbook*. 5th edition. 2000.

- [16] KARDEN, E., MAURACHER, P, SCHÖFE, F., “Electrochemical Modelling of Lead-Acid Batteries Under Operating Conditions of Electric Vehicle”. *Journal of Power Sources*. Elsevier. 1997, vol. 64, p. 175-180.
- [17] SALAMEH, Z., CASACCA, M., LYNCH, W., “A Mathematical Model for Lead-Acid Batteries”. *IEEE Transactions on Energy Conversion*. 1992, vol. 7, num. 1, p. 93-98.
- [18] KARDEN, E., BULLER, S., DE DONCKER, R. “A Frequency-domain Approach to Dynamical Modelling of Electrochemical Power Sources”. *Electrochemical Acta*. 2001, vol. 47, p. 2347-2356.
- [19] THELE, L. et al. “Hybrid Modelling of Lead-acid batteries in Frequency and Time Domain”. *Journal of Power Sources*. Elsevier. 2005, vol. 144, p. 461-466.
- [20] PILLER, S., PERRIN, M., JOSSEN, A. “Methods for State-of-charge Determination and its Applications”. *Journal of Power Sources*. Elsevier. 2001, vol. 96, p. 113-120.
- [21] TSENG, C., LIN, C. “Estimation of the State-of-charge of Lead-acid Batteries Used in Electric Scooters”. *Journal of Power Sources*. Elsevier. 2005, vol. 147, p. 282-287.
- [22] DELAILLE, A. et al. “Study of the Coup de Fouet of Lead-acid Cells as a Function of their State-of-charge and State-of-Health”. *Journal of Power Sources*. Elsevier. 2006, vol.158, p. 1019-1028.
- [23] RUNTZ, K.J. “Fuel Cell Equivalent Circuit Models for Passive Mode Testing and Dynamic Mode Design”. *Canadian Conference on Electrical and Computer Engineering*. 2005, p. 794-797.
- [24] LARMINIE, J. *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley and Sons, 2000. 308 p. ISBN: 0471490261.
- [25] CHOI, “Development of an Equivalent Circuit Model of a Fuel Cell to Evaluate the Effects of Inverter Ripple Current”. *Applied Power Electronics Conference and Exposition*. 2004, p. 355-361.
- [26] YU, D., YUVARAJAN, S. “Electronic Circuit Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cell”. *Journal of Power Sources*. Elsevier. 2004, vol. 142, p. 238-242.

- [27] PATHAPATI, P.R., XUE, X., TANG, J. "A New Dynamic Model for Predicting Transient Phenomena in a PEM Fuel Cell System". *Renewable Energy*. Elsevier. 2004, vol. 30, p. 1-22.
- [28] PUKRUSPAN, J., PENG, H., STEFANOUPULO, A. "Simulation and Analysis of Transient Fuel Cell System Performance Based on a Reactant Flow Model". *International Mechanical Engineering Congress & Exposition*. November 2002.
- [29] WANG, C., NEHRIR, H., SHAW, S. "Dynamic Model and Model Validation for PEM Fuel Cells Using Electrical Circuits". *IEEE Transactions on Energy Conversion*. June 2005, vol. 20, num. 2, p. 442-451.
- [30] WINGELAAR, DUARTE, J.L, HENDRIX, M.A.M. *Power Electronics Specialists Conference*. 2005, p. 1635-1641.
- [31] YUAN, X. et al. "AC Impedance Diagnosis of a 500W PEM Fuel Cell Stack. Part I: Stack Impedance". *Journal of Power Sources*. Elsevier. 2006, vol. 161, p. 920-928.
- [32] CORRÊA, J. et al. "Simulation of Fuel-cell Stacks Using a Computer-controlled Power Rectifier With the Purposes of Actual High-power Injection Applications". *IEEE Transactions on Industry Applications*. 2003, vol. 39, p. 1136-1142.
- [33] ACHARYA, P., ENJETI, P. "An Advanced Fuel Cell Simulator". *Applied Power Electronics Conference and Exposition*. 2004, vol. 3, p. 1554-1558.
- [34] ORDONEZ, M., IQBAL, M., QUAICOE, J. "Development of a Fuel Cell Simulator Based on a Experimentally Derived Model". *Electrical and Computer Engineering*. 2005, p. 1449-1452.
- [35] SCHUPBACH, R.M., BALDA, J.C., "A Versatile Laboratory Test Bench for Developing Power Trains of Electric Vehicles". *Vehicular Technology Conference*. 2002, vol. 3, p. 1666-1670.
- [36] TIMMERMANS, J.M. et al. "Test Platform for Hybrid Electric Power Systems: Development of a HIL Test Platform". *12th European Conference on Power Electronics and Applications*. 2007.
- [37] BERNDT, Dietrich, *Maintenance free batteries*, 1993, John Wiley & Sons, ISBN: 0471939609.

- [38] PEUKERT, “Ueber die Abhängigkeit der Kapazität von der Entladestromstärke bei Bleiakkumulatoren”, *Elektrotechnische Zeitschrift*, Heft 20, 1897.
- [39] FASHID, AHMED. “Modeling and Fault Diagnosis of Automotive Lead Acid Batteries”, Directed by Dr, Giorgio Rizzoni, Master Thesis, Ohio State University, Abril 2006.
- [40] BARSOUKOV, Evgenij, *Impedance Spectroscopy: theory, experiment and applications*. 2ª edición, 2005, John Wiley & Sons, ISBN: 0471647497.
- [41] JOSSEN, Andreas, “Fundamentals of battery dynamics”, *Journal of Power Sources*, 2006, vol. 154, p.530-538.
- [42] AENOR, *Baterías de acumuladores de plomo y arranque. Parte 1: Requisitos generales y métodos de ensayo*, UNE-EN 50342-1, 2006.
- [43] BARBIR, Frano. *PEM Fuel Cells, Theory and Practice*. Elsevier Academic Press.
- [44] WANG, Caisheng, NEHRIR, Hashem and SHAW, Steven, “Dynamic Models and Model Validation for PEM Fuel Cells using Electrical Circuits”, *IEEE Transactions on Energy Conversion*, Junio 2005, vol. 20, n 2, p. 442-451.
- [45] BOUSCAYROL, Alain, “Different types of Hardware in the loop simulation for electric drives” *International Symposium on Industrial Electronics*, 2008.